ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

J. H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, J. A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, L. EBERT-Wien, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, K. HAUFFE-Frankfurt/Main-Hoechst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-Aachen, G. JOOS-München, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, W. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn., L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, F. E. SIMON-Oxford, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, H. S. TAYLOR-Princeton, N. J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Cambridge, Mass. E. WICKE-Hamburg

HERAUSGEGEBEN VON

K. F. BONHOEFFER, TH. FÖRSTER,
W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 9

MIT 125 ABBILDUNGEN IM TEXT

FRANKFURT AM MAIN 1956

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 9

Heft 1 und 2

Ausgegeben im Oktober 1956

W. Huber, J. F. Hornig und *H. Kuhn*, Über den Potentialverlauf entlang der Molekülkette im verfeinerten eindimensionalen Elektronengasmodell. Untersuchung am Beispiel des Wasserstoffmoleküllions. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. 4. 56.) 1

Louis P. Lindeman und *M. Kent Wilson*, The Vibrational Spectra of Some Deuterated Germanes. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 19.4.56.) 29

S. Peter und *M. Weinert*. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffen bei hohen Drucken. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. 4. 56.) 49

Hermann Hartmann, Claudio Furlani und *Alex Bürger*, Theorie des Absorptionsspektren komplexer Vanadin(III)-verbindungen mit trigonaler Symmetrie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. 5. 56.) 62

Peter Bartels, Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot (I). Prototropiegleichgewichte und Normaltemperaturspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 18. 5. 56.) 74

Peter Bartels, Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot (II). Das Assoziationsverhalten in wäßriger Lösung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. 5. 56.) 95

Hermann Hartmann und *Karl Schölzel*, Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen in den flüssigen ternären Systemen *Au-Cd-Hg* und *Au-Zn-Hg*. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 26. 5. 56.) . . . 106

G.-M. Schwab und *M. Rau*, Fehlordnung und Reaktionsvermögen des Zinkoxyds. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 4. 7. 56.) 127

E. Lippert und *W. Vogel*, Die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von IR-Valenzschwingungsbanden und der Elektronenstruktur von funktionellen Gruppen in aromatischen Verbindungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 10. 8. 56.) 133

Buchbesprechungen

Ulrich Stille, Messen und Rechnen in der Physik 138

Frederick Seitz und *David Turnbull*, Solid State Physics 139

Hans Kopfermann, Kernmomente 139

Heft 3 und 4

Ausgegeben im November 1956

A. Magnus, Die Resonanzenergien der Parachinone. Auf Grund der Präzisionsmessungen ihrer Verbrennungswärmen durch Herrn *Gerhard Wittwer* (Eingegangen am 7. 6. 56.) 141

H. Hartmann und *C. Furlani*, Über die Zuordnung der Banden bei den Spektren komplexer Vanadin(III)-Verbindungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. 6. 56.) 162

K. Venkateswarlu und *S. Sundaram*, Evaluation of Force Constants: Molecules of the Type XY_6. (Eingegangen am 5. 6. 56.) 174

S. R. Mohanty and *T. R. Bhat*, Temperature as a Determinant of the Potential Inversion of the Joshi Effect. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. 6. 56.) 180

P. Jordan, Eine neue Methode zur Bestimmung der Löslichkeit eines Festkörpers mit Hilfe eines Radioindikators. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 19. 6. 56.) 187

K. H. Lieser, Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung. II. Mitteilung. Die Fehlordnung im β-*AgJ*. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 6. 56.) 216
A. Münster, G. Rinck und *W. Ruppert*, Über das Gleichgewicht der Titannitrid-Bildung und die Entropie des Titantetrachlorids. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. 6. 56.) 228
Kenzi Tamaru, Activation Process of Charcoal by Gas. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. 6. 56.) 239
Andrew Gemant, Iron-Catalyzed Oxidation in Hydrocarbons. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 29. 6. 56.) 245
R. Schlögl, Ein Le Chatelier-Braun-Prinzip für irreversible, stationäre Vorgänge. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. 7. 56.) 259

Buchbesprechung

Karl A. Hofmann, Anorganische Chemie. 15., neubearbeitete Auflage . . 276

Berichtigung zu Band 8, S. 173—191 276

Heft 5 und 6

Ausgegeben im Dezember 1956

H. Röck und *W. Schröder*, Beitrag zur Kenntnis des Konzentrationsverlaufs thermodynamischer Mischungsfunktionen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. 6. 56.) 277
Arnim Henglein und *Hans Url*, Die Sulfochlorierung des Heptans mit Hilfe von ^{60}Co-Gamma-Strahlen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. 7. 56.) 285
R. Haase und *W. Jost*, Zur Frage der thermodynamischen Konsistenz von Gleichgewichtsmessungen. (Eingegangen am 11. 7. 56.) 300
K. H. Lieser, Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung. III. Mitteilung: Die elektrische Leitfähigkeit des Silberjodids bei verschiedenen Drucken. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 7. 56.) 302
K. Heckmann, Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in bewegten Seifensolen I. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 16. 7. 56.) 318
Andrew D. Liehr, On the Stability of Cyclobutadiene, Cyclopentadienyl Radical, and the Benzene Plus One Ion: A Comparison of the Molecular Orbital and Valence Bond Predictions. (Eingegangen am 23. 7. 56.) 338
R. Haase, Über den Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. 7. 56.) 355
Hedwig Seelentag, Über die Fluoreszenzlöschung durch Nitrobenzol. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 27. 7. 56.) 373
H. Richtering, Untersuchungen am *IR*-Spektrum von Anilin. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 11. 10. 56.) 393

Buchbesprechung

R. Becker, Theorie der Wärme 397

Berichtigungen zu Band 8, S. 241 und Band 9, S. 183 398

Autorenregister von Band 9 399

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 1—28 (1956)

Über den Potentialverlauf entlang der Molekülkette im verfeinerten eindimensionalen Elektronengasmodell. Untersuchung am Beispiel des Wasserstoffmolekülions

Von

W. HUBER, J. F. HORNIG und H. KUHN

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. 4. 56)

Zusammenfassung

Die eindimensionale Elektronengasmethode beruht auf der Modellvorstellung, daß 1. jede Wellenfunktion eines π-Elektrons in einem organischen Molekül in zwei Faktoren F und f aufgespalten werden kann, wobei F nur von der Koordinate abhängt, die entlang der Zickzacklinie führt, über die sich das Elektronengas erstreckt, und f nur die Koordinaten enthält, die quer zu dieser Linie weisen, daß 2. die Funktion f für alle π-Elektronenzustände gleich sei und daß 3. F eine Eigenfunktion der eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung eines Elektrons in einem Potential V sei, das bei jedem dieser Zustände denselben Verlauf hat; V ist eine Funktion der erwähnten Koordinate in Richtung der Molekülkette, und diese Funktion ist so festgelegt, daß sie der Anziehung des Elektrons an die Kerne der Atome, über die sich das π-Elektronengas erstreckt, in geeigneter Weise Rechnung trägt, ebenso der Abschirmung der Kerne durch die übrigen Elektronen.

Um Aussagen über den Potentialverlauf V, der die tatsächlichen Verhältnisse am besten wiedergibt, zu erhalten und die Brauchbarkeit der Modellvorstellungen 1, 2, 3 zu prüfen, wird das einfache Beispiel des Wasserstoffmolekülions im $2p\pi$-Bindungs- und -Antibindungszustand betrachtet. Die Wellenfunktion wird durch die Testfunktion $\Phi = F(x)\, f(\varrho, \varphi) = F(x)\, \mathrm{const} \cdot \varrho \cos\varphi \cdot e^{-\varrho/\beta}$ approximiert (x, ϱ, φ Zylinderkoordinaten bezogen auf die Verbindungslinie der beiden Protonen als Achse), und es wird dann mit dem Variationsprinzip die beste Funktion $F(x)$ und der beste Wert des Parameters β ermittelt. Die Aufgabe läßt sich auf das Problem der Lösung einer eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung zurückführen: Die beste Funktion $F(x)$ ist Eigenfunktion eines Elektrons in einem Potential $V(x)$, wobei $V(x)$ als mittlere potentielle Energie zu interpretieren ist, welche das π-Elektron besitzt, falls seine Koordinate in Richtung der Kernverbindungslinie den Wert x hat, das Elektron sich also in der Ebene befindet, die senkrecht zur Kernverbindungslinie steht und sie im Punkt x schneidet.

Mit Hilfe einer elektrischen Analogierechenanordnung lassen sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen dieser eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung und damit die Energien der π-Elektronenzustände des Wasserstoffmolekülions leicht ermitteln.

Die so erhaltenen Energiewerte stimmen mit den exakten Werten gut überein; Modellvorstellung 1 führt also im betrachteten Fall des Wasserstoffmolekülions zu einer überraschend guten Näherung. Ferner ergibt sich beim Kernabstand $R = 4{,}32$ Å, daß β im Bindungszustand denselben Wert hat wie im Antibindungszustand; die Funktion f ist also in beiden Zuständen gleich; Annahme 2 trifft hier also zu. Da in den betrachteten zwei Zuständen β je denselben Wert hat, muß auch $V(x)$ in beiden Zuständen übereinstimmen, d. h. die Funktionen $F(x)$ sind Eigenfunktionen einer und derselben eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung; Modellvorstellung 3 ist also sinnvoll. Schließlich zeigt sich, daß im betrachteten Fall $R = 4{,}32$ Å beim Übergang vom Bindungs- zum Antibindungszustand die mittlere potentielle Energie konstant bleibt und allein der mit der Koordinate in Richtung der Kernverbindungslinie verknüpfte Anteil der kinetischen Energie zunimmt. Dieser Energieanteil läßt sich auf Grund der einfachsten Form der Elektronengasmethode (Modellvorstellung eines Elektrons, das entlang der Molekülkette fortschreiten kann und sich in einem konstanten und an beiden Enden der Kette unendlich steil ansteigenden Potential befindet) angenähert ermitteln. Daraus geht hervor, daß dieses einfachste Modell bereits zu einer erstaunlich guten Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse führt.

Die am Wasserstoffmolekülion beschriebene für die Kernladungszahl 1 und den Kernabstand 4,32 Å geltende Betrachtung kann sofort auf den analogen Fall des Äthylens mit Kernladungszahl 3,25 (SLATERsche effektive Ladung für das $2p$-Elektron im Kohlenstoff) und Kernabstand $\frac{4{,}32}{3{,}25} = 1{,}33$ Å (CC Doppelbindungsabstand) übertragen werden. Durch Verallgemeinerung der Ergebnisse hinsichtlich des Potentials V auf die anderen organischen Verbindungen ergibt sich eine verfeinerte Form der Elektronengasmethode.

Weiter werden die $2p\pi$-Zustände des Wasserstoffmolekülions bei kleinerem Kernabstand sowie der $1s\sigma$-Zustand in entsprechender Weise behandelt und die Ergebnisse werden mit den Ergebnissen der andern Näherungsverfahren verglichen (siehe Tab. 1).

A. Problemstellung

Die eindimensionale Elektronengasmethode beruht in ihrer ursprünglichen rohen Form auf der Modellvorstellung, daß die Zustände der π-Elektronen von organischen Farbstoffen durch eindimensionale Sinuswellenfunktionen beschrieben werden können, daß sich diese Elektronen also verhalten, als ob sie sich in einem entlang der Kette konstanten und an beiden Enden der Kette nach außen hin unendlich steil ansteigenden Potential befinden würden[1]. Bei Verfeinerung der

[1] H. KUHN, Helv. chim. Acta **31** (1948) 1441; N. S. BAYLISS, J. chem. Physics **16** (1948) 287.

Methode wurde angenommen, daß das Potential entlang der Kette des Farbstoffes nicht konstant sei, sondern einen bestimmten welligen Verlauf aufweise. Der Potentialverlauf wurde auf Grund gewisser modellmäßiger Ansätze genauer festgelegt[2]. Diese Ansätze waren etwas willkürlich. Um zu einer gewissen Sicherheit in der genaueren Festlegung dieses Potentialverlaufs zu gelangen, untersuchen wir die Frage nach dem Potentialverlauf, welcher dem eindimensionalen Elektronengasmodell im besonders einfachen Beispiel des Wasserstoffmolekülions zugrunde zu legen ist.

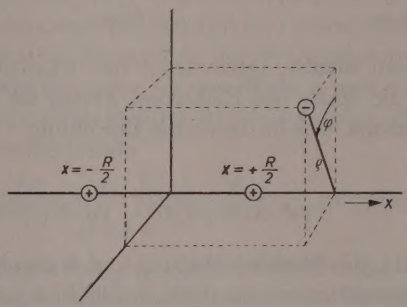


Abb. 1

Wie in einer vorangehenden Arbeit[3] denken wir uns die Wellenfunktion des Elektrons des Wasserstoffmolekülions durch die Testfunktion

$$\Phi = F(x)\, f(\varrho, \varphi) \tag{1}$$

approximiert. Die Bedeutung der Variablen x, ϱ und φ geht aus Abb. 1 hervor. Φ ist normiert, genügt also der Bedingung

$$\int\limits_{Raum} \Phi^2 \varrho \, d\varrho \, d\varphi \, dx = 1. \tag{2}$$

Wie an anderer Stelle[2,3] näher ausgeführt wurde, liegt dem eindimensionalen Elektronengasmodell (im Gegensatz zu den anderen üblichen Näherungsverfahren) eine Testfunktion der Form (1) zugrunde, d. h. eine Funktion, die aus einem ersten Faktor besteht, der nur von der Koordinate in der Bindungsrichtung abhängt, und aus

[2] H. Kuhn, Experientia 9 (1953) 41, insbes. S. 58ff.

[3] H. Kuhn, W. Huber und H. Engelstätter, Z. physik. Chem. Neue Folge 1 (1954) 142.

einem zweiten Faktor, der nur die Koordinaten senkrecht zur Bindungsrichtung enthält. Dieser letztere Faktor wird bei Anwendungen der Elektronengasmethode als unwesentlich weggelassen.

Wir suchen nun diejenige Funktion Φ der Form (1), welche eine möglichst gute Näherung der tatsächlichen Wellenfunktion darstellt. Nach dem Variationsprinzip zeichnet sich diese Funktion gegenüber allen anderen Funktionen der betrachteten Form (1), (2) dadurch aus, daß sie den Ausdruck

$$J_\Phi = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \int\limits_{Raum} \Phi \Delta \Phi \varrho \, d\varrho \, d\varphi \, dx + \int\limits_{Raum} \Phi^2 U \varrho \, d\varrho \, d\varphi \, dx + \frac{e_0^2}{R} \quad (3)$$

zu einem Minimum macht. Darin ist h das PLANCKsche Wirkungsquantum und m die Masse des Elektrons. Ferner ist U die potentielle Energie des Elektrons, welche durch die Beziehung

$$U(x, \varrho) = -\frac{e_0^2}{\sqrt{\varrho^2 + (x + R/2)^2}} - \frac{e_0^2}{\sqrt{\varrho^2 + (x - R/2)^2}} \quad (3a)$$

gegeben ist, wobei e_0 die Elementarladung und R den Abstand zwischen den beiden Wasserstoffkernen darstellt. Schließlich ist im vorliegenden Fall von Zylinderkoordinaten

$$\Delta = \frac{1}{\varrho} \frac{\partial}{\partial \varrho} \left(\varrho \frac{\partial}{\partial \varrho} \right) + \frac{1}{\varrho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} . \quad (3b)$$

Wie in der genannten Arbeit[3] nehmen wir an, daß die Funktion $f(\varrho, \varphi)$ im Falle des Grundzustandes des Wasserstoffmolekülions durch den Ausdruck

$$f = \text{const} \cdot e^{-\frac{\varrho}{b}} \qquad (1s\sigma\text{-Zustand}), \quad (4)$$

im Falle des $2p\pi$-Zustandes durch die Beziehung

$$f = \text{Const} \cdot \varrho \cos \varphi \, e^{-\frac{\varrho}{\beta}} \quad (2p\pi\text{-Zustand}) \quad (5)$$

gegeben sei. Darin sind b und β Konstanten. Es ist vorteilhaft, die Funktion f zu normieren, d. h. den Faktor const bzw. Const durch die Bedingung

$$\int\limits_{\varrho=0}^{\infty} \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} [f(\varrho, \varphi)]^2 \varrho \, d\varrho \, d\varphi = 1$$

festzulegen, wobei sich die Beziehungen

$$\text{const} = \frac{\sqrt{2}}{b\sqrt{\pi}} \tag{6}$$

$$\text{Const} = \frac{4}{\beta^2\sqrt{6\pi}} \tag{7}$$

ergeben. Wegen (2) gilt dann auch für die Funktion $F(x)$ die Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [F(x)]^2\, dx = 1. \tag{8}$$

Wäre Φ die tatsächlich verwirklichte Wellenfunktion, $\Phi^2 \varrho\, d\varrho\, d\varphi\, dx$, also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Volumenelement $\varrho\, d\varrho\, d\varphi\, dx$, so hätte $[F(x)]^2 dx$ die Bedeutung der Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo zwischen einer an der Stelle x und einer an der Stelle $x + dx$ liegenden, senkrecht zur x-Achse stehenden Ebene anzutreffen. Die unten auftretende Größe

$$u(x) = \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} U(x,\varrho)\,[f(\varrho,\varphi)]^2\, \varrho\, d\varrho\, d\varphi \tag{9}$$

hätte dann die Bedeutung der potentiellen Energie, welche das Elektron *im Mittel* besitzt, falls seine Koordinate in Richtung der Kernverbindungslinie den Wert x hat, das Elektron sich also auf der Ebene befindet, die quer zur Kernverbindungslinie steht und diese im Punkt x schneidet.

Während wir in der erwähnten Arbeit [3] der Funktion $F(x)$ die für die rohe Form der Elektronengasmethode charakteristische Sinusgestalt zugeschrieben haben, fragen wir nun nach derjenigen Funktion $F(x)$ und demjenigen Wert der frei wählbaren Konstanten b bzw. β, die Φ zu einer möglichst guten Näherung der tatsächlichen Wellenfunktion machen. Im Falle des $1\,s\sigma$-Zustandes folgt durch Einführen von (1), (4) und (6) in (3)

$$J_\Phi = \frac{e_0^2}{R} + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{1}{b^2} + J_F \quad (1s\sigma\text{-Zustand}). \tag{10}$$

Darin ist

$$J_F = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} F \frac{d^2F}{dx^2} + u(x)\, F^2\right) dx \tag{10a}$$

wobei $u(x)$ durch Gleichung (9) gegeben ist und die im Anhang [Gleichung (21) (22)] angegebene Funktion von x darstellt.

Wir fragen nun zunächst nach der bei gegebenen Werten von R und von b bestmöglichen Funktion $F(x)$, also nach der Funktion, die

(10a) unter der Nebenbedingung (8) zu einem Minimum macht. Um zu einer Beantwortung dieser Frage zu gelangen, betrachten wir vorerst ein Elektron, das sich in einem eindimensionalen Potential $V(x)$ im energieärmsten Zustande befindet. Die Wellenfunktion $\Psi(x)$ des Elektrons genügt der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - V(x))\,\Psi = 0. \tag{11}$$

Nach dem Variationsprinzip ist $\Psi(x)$ von allen denkbaren normierten Funktionen $F(x)$ diejenige, für welche das Integral

$$J_F = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} F \frac{d^2F}{dx^2} + V(x)\,F^2\right) dx \tag{12}$$

ein Minimum ist und der betreffende J_F-Wert ist gleich der Energie W. Gleichung (12) stimmt mit (10a) formal überein, falls darin

$$V(x) = u(x) \tag{13}$$

gesetzt wird. Das zunächst gesuchte Problem, diejenige Funktion $F(x)$ zu finden, für welche J_F [Gleichung (10a)] ein Minimum ist, ist also gleichbedeutend mit der Frage nach der Wellenfunktion $\Psi(x) = F(x)$ und der Energie $W = J_F$ eines Elektrons, das sich im Potential (13) im energieärmsten Zustand befindet. Jenes Problem läßt sich also durch Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (11) [mit $V(x)$ gemäß (13) und (21), (22)] beantworten.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung (11) läßt sich für beliebige Funktionen $V(x)$ mit Hilfe einer aus Kapazitäten und Selbstinduktionen aufgebauten Analogierechenvorrichtung, die an anderer Stelle[4] näher beschrieben wird, leicht lösen.

Im Falle des $2p\pi$-Zustandes kann in entsprechender Weise wie im betrachteten Fall vorgegangen werden, nur sind an Stelle der Beziehungen (4) und (6) die Ausdrücke (5) und (7) in Gleichung (3) einzuführen, wobei sich anstelle der Beziehung (10) der Ausdruck

$$J_\Phi = \frac{e_0^2}{R} + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{1}{\beta^2} + J_F \quad (2p\pi\text{-Zustand}) \tag{14}$$

ergibt. Darin ist J_F wiederum durch Gleichung (10a) gegeben, wobei nun aber $u(x)$ die durch Einführen von (5) und (7) in (9) sich ergebende Funktion [siehe Anhang Gleichung (25) (26)] darstellt.

---

[4] H. KUHN und W. HUBER, Chimia 7 (1953) 232; H. KUHN, Chimia 9 (1955) 237 (Vorläufige Mitteilungen).

B. 1sσ-Zustand des Wasserstoffmolekülions

In Abb. 2 ist für den Fall $R = 1{,}06$ Å und $b = 0{,}60$ Å die gemäß (13) und (21) (22) sich ergebende Größe $V(x)$ und die mit Hilfe dieser Analogierechenvorrichtung ermittelte Funktion $\Psi(x) = F(x)$ dargestellt. Wir haben R und b variiert und jedesmal $V(x)$ gemäß Gleichungen (13) und (21) (22) ausgerechnet und mit Hilfe der Analogierechenvorrichtung J_F ermittelt, so lange, bis der resultierende Wert von J_Φ [Gleichung (10)] zu einem Minimum wurde. Es wurde festgestellt, daß dies gerade bei den eben erwähnten Werten $R = 1{,}06$ Å und $b = 0{,}60$ Å der Fall ist. Der zugehörige Wert von J_Φ ergab sich zu $J_\Phi = -2{,}40\ 10^{-11}$ erg. Der angegebene Wert des Parameters R

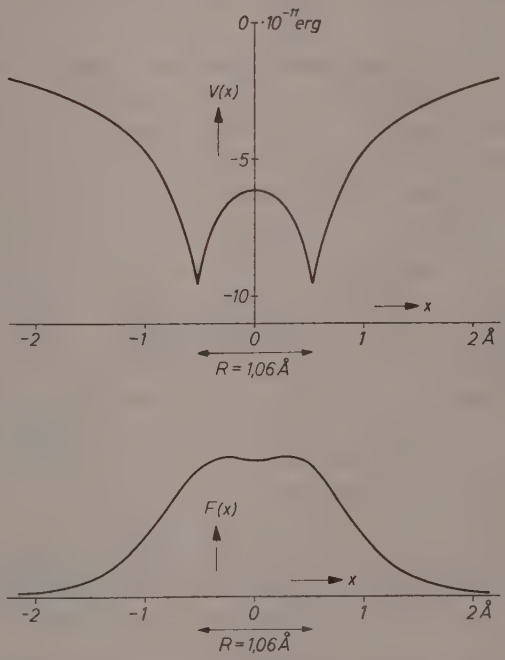


Abb. 2. 1sσ-Zustand des Wasserstoffmolekülions. $F(x)$: von der x-Koordinate (Abb. 1) abhängiger Anteil der Wellenfunktion; $V(x)$: effektiver Potentialverlauf in Richtung der Kernverbindungslinie. Es ist $V(x)$ die potentielle Energie, welche das Elektron im Mittel besitzt, falls es sich an der Stelle x (d. h. auf der Ebene, die quer zur Kernverbindungslinie steht und diese im Punkt x schneidet) befindet

ist mit einem maximalen Fehler von etwa $\pm$ 0,02 Å, der Wert von b mit einem solchen von $\pm$ 0,04 Å und der Wert von J_Φ mit einem solchen von $\pm 0{,}02 \cdot 10^{-11}$ erg behaftet.

Der angeführte J_Φ-Wert ist zu vergleichen mit der tatsächlichen Energie $E_{1s\sigma} = -2{,}63\ 10^{-11}$ erg des Wasserstoffmolekülions im Grundzustand[5]. Es ist $J_\Phi - E_{1s\sigma} = 0{,}23 \cdot 10^{-11}$ erg, während das frühere rohe Modell den Wert $J_\Phi - E_{1s\sigma} = 0{,}39 \cdot 10^{-11}$ erg lieferte[6]. Die Differenz $J_\Phi - E_{1s\sigma}$ hat sich also beim Übergang vom rohen zum verfeinerten Elektronengasmodell beträchtlich verkleinert, woraus hervorgeht, daß die Verfeinerung des Modells eine beachtliche Verbesserung der Approximation herbeigeführt hat. Der Wert von $J_\Phi - E_{1s\sigma}$ ist jedoch noch etwas größer als der entsprechende Wert $J_\Phi - E_{1s\sigma} = 0{,}17 \cdot 10^{-11}$ erg, welcher bei Zugrundelegung der KAW-Methode[7] erhalten wird[8]. Im betrachteten Fall des $1s\sigma$-Zustandes ist also die letztere Methode der Elektronengasmethode überlegen, obgleich der nach der verfeinerten Elektronengasmethode für den Kernabstand erhaltene Wert $R = 1{,}06 \pm 0{,}02$ Å (und auch der nach dem rohen Modell erhaltene Wert $R = 1{,}14$ Å[6]) mit dem tatsächlichen Betrag $R = 1{,}06$ Å bedeutend besser übereinstimmt als der nach der KAW-Methode erhaltene Wert $R = 1{,}32$ Å[8].

C. $2p\pi$-Bindungszustand des Wasserstoffmolekülions

Im Falle des $2p\pi$-Zustandes wurde in entsprechender Weise wie im betrachteten Fall des $1s\sigma$-Zustandes vorgegangen, nur waren, wie erwähnt, an Stelle von (10) und (21), (22) die Beziehungen (14) und (25), (26) zugrunde zu legen. Man dachte sich ferner die Kerne im Abstande $R = 1{,}06$ Å (Kernabstand des nicht angeregten Moleküls) bzw. im willkürlich gewählten Abstande $R = 4{,}32$ Å festgehalten, d. h. es wurde nur β, nicht aber R variiert.

Im Falle $R = 1{,}06$ Å wurde das Minimum von J_Φ mit dem Wert $\beta = 0{,}72 \pm 0{,}04$ Å erreicht. Die zu dem Minimalwert $J_\Phi = (0{,}36 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-11}$ erg gehörende Funktion $F(x)$ und der zugehörige Potentialverlauf $V(x)$ sind in Abb. 3a ausgezogen angedeutet. Der erhaltene

[5] Ø. Burrau, Det. Kgl. Danske Vid. Selskab. 7 (1927) 1.

[6] Zitat 3, Seite 147.

[7] Dadurch seien die Näherungsverfahren (*LCAO* Molecular Orbital Methode und Bond Orbital Methode) zusammenfassend bezeichnet, in welchen die Wellenfunktionen der Valenzelektronen in Molekülen durch einfache *Kombinationen atomarer Wellenfunktionen* approximiert werden.

[8] L. Pauling, Chem. Reviews 5 (1928) 173.

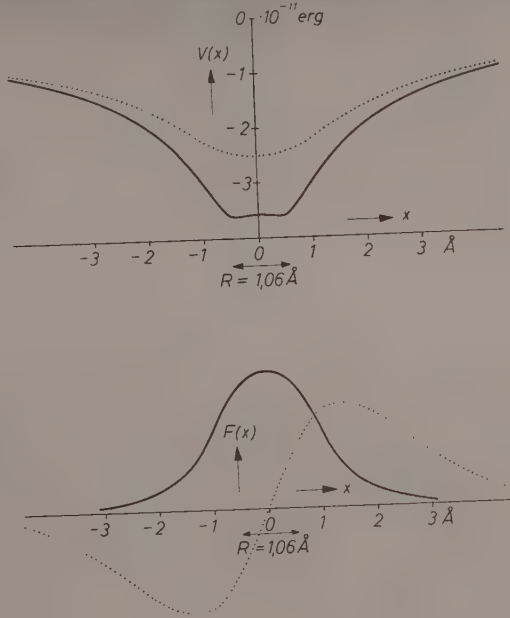


Abb. 3a

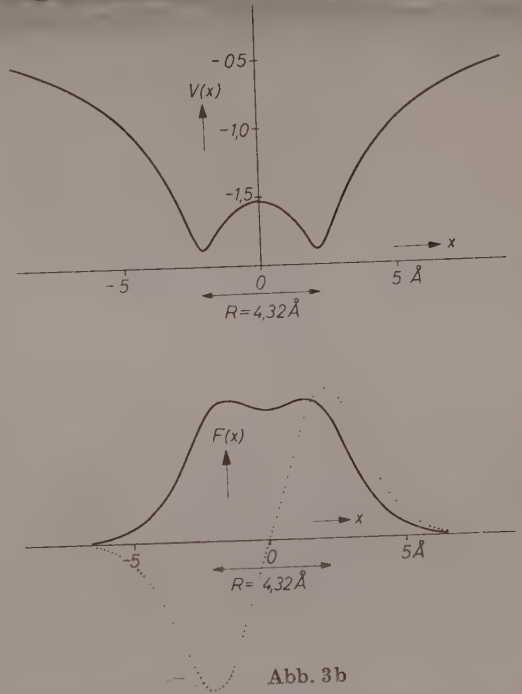


Abb. 3b

Abb. 3. $2p\pi$-Bindungszustand (ausgezogene Kurven) und $2p\pi$-Antibindungszustand (punktierte Kurven) des Wasserstoffmolekülions. $F(x)$: von der x-Koordinate (Abb. 1) abhängiger Anteil der Wellenfunktion; $V(x)$: effektiver Potentialverlauf in Richtung der Kernverbindungslinie. a) Kerne im Abstand $R = 1{,}06$ Å festgehalten. b) Kerne im Abstand $R = 4{,}32$ Å festgehalten; die im Falle des $2p\pi$-Antibindungszustandes für den Potentialverlauf sich ergebende Funktion $V(x)$ stimmt mit der im Falle des $2p\pi$-Bindungszustandes erhaltenen Funktion (ausgezogene Kurve) praktisch genau überein

J_Φ-Wert unterscheidet sich nur wenig vom Wert $E_{2p\pi} = 0{,}32 \cdot 10^{-11}$ erg der Energie, die dem $2p\pi$-Zustand zuzuschreiben ist[9]; die Differenz $J_\Phi - E_{2p\pi} = (0{,}36 - 0{,}32) \cdot 10^{-11}$ erg $= 0{,}04 \cdot 10^{-11}$ erg ist somit nur gering. Auf Grund des rohen Modells ergab sich der dreimal höhere Wert $J_\Phi - E_{2p\pi} = 0{,}12 \cdot 10^{-11}$ erg[10]. Auch im Falle des $2p\pi$-Zustandes bringt also die Verfeinerung der Elektronengasmethode eine beträchtliche Verbesserung der Approximation mit sich. Ferner ist der für die Differenz $J_\Phi - E_{2p\pi}$ erhaltene Wert $0{,}04 \cdot 10^{-11}$ erg etwa achtmal kleiner als der bei Anwendung der KAW-Methode gewonnene Betrag $J_\Phi - E_{2p\pi} = 0{,}31 \cdot 10^{-11}$ erg[11]. Im betrachteten Fall ist also die verfeinerte Elektronengasmethode der KAW-Methode überlegen.

Im Falle $R = 4{,}32$ Å wurde das Minimum von J_Φ mit dem Betrag $\beta = 1{,}10 \pm 0{,}04$ Å erreicht, und es ergaben sich die in Abb. 3b ausgezogen dargestellten Funktionen $V(x)$ und $F(x)$. Ferner folgte der Wert $J_\Phi = -(0{,}563 \pm 0{,}003) \cdot 10^{-11}$ erg. Anderseits ist $E_{2p\pi} = -0{,}58 \cdot 10^{-11}$ erg[12] und somit $J_\Phi - E_{2p\pi} = 0{,}02 \cdot 10^{-11}$ erg. Auf Grund des rohen Elektronengasmodells ergab sich der Betrag $J_\Phi - E_{2p\pi} = 0{,}04 \cdot 10^{-11}$ erg und die KAW-Methode lieferte den Wert $J_\Phi - E_{2p\pi} = 0{,}03 \cdot 10^{-11}$ erg[12].

D. $2p\pi$-Antibindungszustand des Wasserstoffmolekülions Vergleich von $2p\pi$-Bindungs- und -Antibindungszustand

Der $2p\pi$-Antibindungszustand läßt sich in entsprechender Weise wie der $2p\pi$-Bindungszustand erhalten, indem man zunächst bei festgehaltenen Werten von R und β [also bei festgelegter Funktion $V(x)$, Gleichungen (13) und (25), (26)] die Funktion $F(x)$ und den Wert J_F durch Lösung der Schrödinger-Gleichung (11) mit Hilfe der Analogierechenvorrichtung bestimmt, wobei nun aber $F(x)$ bzw. J_F nicht wie bisher der Wellenfunktion bzw. Energie des energieärmsten, sondern des zweitenergieärmsten Zustandes eines Elektrons im Potential $V(x)$ gleichzusetzen ist. Durch Wiederholung dieses Vorgehens bei verschiedenen Werten von β wurde festgestellt, daß das Minimum von J_Φ im Falle $R = 1{,}06$ Å beim Wert $\beta = 1{,}1 \pm 0{,}1$ Å, im Falle $R = 4{,}32$ Å beim Wert $\beta = 1{,}10 \pm 0{,}04$ Å erreicht wird. Die entsprechenden β-Werte im Falle des $2p\pi$-Bindungszustandes ergaben sich in Abschnitt C zu $0{,}72 \pm 0{,}04$ Å (für $R = 1{,}06$ Å) und $1{,}10 \pm 0{,}04$ Å (für $R = 4{,}32$ Å).

---

[9] E. Teller, Z. Physik **61** (1930) 458; Zitat 3, S. 148.

[10] Zitat 3, S. 148.

[11] J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 669; Zitat 3, S. 148.

[12] Zitat 3, S. 149.

Beim kleineren Kernabstand $R = 1{,}06$ Å nimmt also β und damit die Querausdehnung der Elektronenwolke merklich zu, falls vom $2p\pi$-Bindungszustand zum $2p\pi$-Antibindungszustand übergegangen wird. (Es ist der mittlere Abstand des Elektrons von der Kernverbindungslinie,

$$\bar{\varrho} = \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \varrho\, f^2\, \varrho\, d\varrho\, d\varphi = 2\beta\,,$$

im Falle des $2p\pi$-Bindungszustandes gleich $1{,}44 \pm 0{,}08$ Å, im Falle des $2p\pi$-Antibindungszustandes gleich $2{,}2 \pm 0{,}2$ Å).

Beim größeren Kernabstand $R = 4{,}32$ Å bleibt dagegen der Wert von β und damit die gesamte Funktion $V(x)$ praktisch unverändert, falls vom Bindungszustand zum Antibindungszustand übergegangen wird. Für beide Zustände gilt $\bar{\varrho} = 2{,}20 \pm 0{,}08$ Å.

In der Elektronengasmethode wird die Modellvorstellung zugrundegelegt, daß der Anteil der Wellenfunktion quer zur Kernverbindungslinie bei Anregung der π-Elektronenzustände konstant bleibe; dies trifft im betrachteten Fall also tatsächlich zu. Nun liegen gerade bei den organischen Molekülen, die nach der Elektronengasmethode behandelt werden, entsprechende Verhältnisse vor wie in diesem Fall $R = 4{,}32$ Å (siehe unten Abschnitte F und G).

In Abb. 3a bzw. 3b ist die für den Fall $R = 1{,}06$ Å bzw. 4,32 Å sich ergebende Wellenfunktion $F(x)$ punktiert dargestellt. Die zugehörige Funktion $V(x)$ ist in Abb. 3a ebenfalls punktiert angedeutet. In Abb. 3b fällt nach dem Gesagten die dem $2p\pi$-Antibindungszustand zuzuordnende Funktion $V(x)$ mit der im Falle des $2p\pi$-Bindungszustandes erhaltenen Funktion (ausgezogene Kurve) zusammen.

Im Falle $R = 1{,}06$ Å ergab sich der Wert $J_\Phi = (1{,}23 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-11}$ erg. Die Energie $E^*_{2p\pi}$, die dem Antibindungszustand tatsächlich zuzuschreiben ist, beträgt $1{,}20 \cdot 10^{-11}$ erg[13]. Somit ist $J_\Phi - E^*_{2p\pi} = 0{,}03 \cdot 10^{-11}$ erg. Im Falle $R = 4{,}32$ Å wurde gefunden $J_\Phi = -0{,}400 \pm 0{,}005 \cdot 10^{-11}$ erg; ferner ist $E^*_{2p\pi} = -0{,}423 \cdot 10^{-11}$ erg[13] und somit

[13] Die angegebenen $E^*_{2p\pi}$-Beträge wurden durch Interpolation der folgenden von Teller ermittelten Werte der Energie $\left(E^*_{2p\pi} - \frac{e_0^2}{R}\right)$ erhalten: $-0{,}444\,\frac{e_0^2}{2a_0}$ (für Kernabstände $R = 0$ und $R = 7{,}37 a_0$); $-0{,}4226\,\frac{e_0^2}{2a_0}$ (für $R = 9{,}73\, a_0$); die Interpolation wurde unter gleichzeitiger Berücksichtigung der von G. Jaffé, Z. Physik 87 (1934) 535 angegebenen für kleine Kernabstände gültigen Entwicklung $E^*_{2p\pi} - \frac{e_0^2}{R} = \left[-\frac{4}{9} - \frac{2}{2835}\left(\frac{2R}{a_0}\right)^2\right]\frac{e_0^2}{2a_0}$ durchgeführt ($a_0 = 0{,}529$ Å).

$J_\Phi - E^*_{2p\pi} = 0{,}023 \cdot 10^{-11}$ erg. Die KAW-Methode liefert sowohl im Falle $R = 1{,}06$ Å wie im Falle $R = 4{,}32$ Å den Wert $J_\Phi - E^*_{2p\pi} = 0{,}011 \pm 0{,}005 \cdot 10^{-11}$ erg; jene Methode ist also hier der Elektronengasmethode überlegen.

Für den besonders interessierenden Energieunterschied zwischen $2p\pi$-Bindungs- und -Antibindungszustand folgt im Falle $R = 1{,}06$ Å nach der exakten Betrachtung $0{,}88 \cdot 10^{-11}$ erg, nach der Elektronengasmethode $0{,}87 \cdot 10^{-11}$ erg und nach der KAW-Methode $0{,}58 \cdot 10^{-11}$ erg; im Falle $R = 4{,}32$ Å ergibt sich nach der exakten Betrachtung und nach der Elektronengasmethode je der Betrag $0{,}16 \cdot 10^{-11}$ erg, nach der KAW-Methode $0{,}134 \cdot 10^{-11}$ erg; hier liefert also umgekehrt die Elektronengasmethode bessere Ergebnisse als die KAW-Methode. Die erwähnten Ergebnisse sind unten in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Elektronengasmethode in ihrer einfachsten Form beruht auf der Modellvorstellung, daß die potentielle Energie des betrachteten π-Elektrons beim Fortschreiten in Richtung der Kernverbindungslinie auf einer bestimmten Strecke L konstant sei und an den beiden Enden dieser Strecke unendlich steil ansteige. Nach diesem Modell findet beim Übergang vom $2p\pi$-Bindungszustand zum $2p\pi$-Antibindungszustand eine Zunahme des Anteils $\overline{T}_x$ der kinetischen Energie statt, der mit der Koordinate in Richtung der Kernverbindungslinie verknüpft ist. Alle übrigen Energieanteile des Elektrons bleiben unverändert. In dem besonders interessierenden Fall $R = 4{,}32$ Å ist, wenn wir $L = 10{,}1$ Å^3 setzen

$$\overline{T}_{x,\,Bindungszustand} = \frac{h^2}{8mL^2} = 0{,}059 \cdot 10^{-11}\ \text{erg}$$

$$\overline{T}_{x,\,Antibindungszustand} = \frac{4h^2}{8mL^2} = 0{,}236 \cdot 10^{-11}\ \text{erg}\,.$$

Es ist nun von Interesse zu untersuchen, wie weit dieses Ergebnis des einfachen Modells durch die hier gegebene genauere Betrachtung bestätigt werden kann. Die mittlere potentielle Energie $\overline{U}$ des Elektrons ist gleich $\overline{U} = \int_{-\infty}^{+\infty} [F(x)]^2\, u(x)\, dx$.

Das Integral kann unter Zugrundelegung von Abb. 3b leicht ausgewertet werden. Es folgt im betrachteten Fall $R = 4{,}32$ Å $\overline{U}_{Bindungszustand} = -1{,}667 \cdot 10^{-11}$ erg; $\overline{U}_{Antibindungszustand} = -1{,}669 \cdot 10^{-11}$ erg. Im betrachteten Fall bleibt also tatsächlich die mittlere potentielle Energie beim Übergang vom Bindungs- zum Antibindungszustand praktisch konstant. Die mittlere kinetische Energie des Elektrons setzt

sich aus zwei Anteilen $\overline{T}_x$ und $\overline{T}_{\varrho,\varphi}$ zusammen, wobei $\overline{T}_x$ mit der Koordinate in Richtung der Kernverbindungslinie, $\overline{T}_{\varrho,\varphi}$ mit den Koordinaten senkrecht zu dieser Richtung verknüpft ist. Es ist

$$\overline{T}_{\varrho,\varphi} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} f \Delta f \cdot \varrho \, d\varrho \, d\varphi = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{1}{\beta^2}$$

und, da β im Bindungs- und Antibindungszustand den Wert 1,1 Å besitzt, wird in beiden Fällen $\overline{T}_{\varrho,\varphi} = 0{,}505 \cdot 10^{-11}$ erg. Nun ist die Gesamtenergie $J_\Phi = \overline{U} + \overline{T}_{\varrho,\varphi} + \overline{T}_x + \frac{e_0^2}{R}$. Durch Einführen der eben angegebenen Werte von $\overline{U}$ und $\overline{T}_{\varrho,\varphi}$, des Wertes $\frac{e_0^2}{R} = 0{,}535 \cdot 10^{-11}$ erg und der oben erwähnten Beträge $J_{\Phi,\,Bindungszustand} = -0{,}563 \cdot 10^{-11}$ erg; $J_{\Phi,\,Antibindungszustand} = -0{,}400 \cdot 10^{-11}$ erg folgt $T_{x,\,Bindungszustand} = 0{,}065 \cdot 10^{-11}$ erg; $T_{x,\,Antibindungszustand} = 0{,}229 \cdot 10^{-11}$ erg. Diese Werte stehen mit den oben angegebenen Beträgen $\overline{T}_{x,\,Bindungszustand} = 0{,}059 \cdot 10^{-11}$ erg; $\overline{T}_{x,\,Antibindungszustand} = 0{,}236 \cdot 10^{-11}$ erg, die sich auf Grund der einfachsten Form derElektronengasmethode ergeben, in guter Übereinstimmung; daher liefert dieses einfachste Modell auch für die Anregungsenergie $\overline{T}_{x,\,Antibindungszustand} - \overline{T}_{x,\,Bindungszustand}$ einen Wert $(0{,}236 - 0{,}059) \cdot 10^{-11}$ erg $= 0{,}177 \cdot 10^{-11}$ erg, der mit dem exakten Betrag $0{,}16 \cdot 10^{-11}$ erg (Tab. 1) gut übereinstimmt.

Im $2p\pi$-Bindungszustand beträgt der Gleichgewichtsabstand der Kerne nach Teller ungefähr 4,32 Å. Nach dem Virialtheorem muß also in diesem speziellen Fall gelten: Gesamtenergie $= \frac{1}{2}$ mittlere potentielle Energie, also $J_\Phi = \frac{1}{2}\left[\overline{U} + \frac{e_0^2}{R}\right]$. Wie oben erwähnt, ist in diesem Fall ($2p\pi$-Bindungszustand; $R = 4{,}32$ Å) $J_\Phi = -0{,}563 \cdot 10^{-11}$ erg und $\frac{1}{2}\left[\overline{U} + \frac{e_0^2}{R}\right] = \frac{1}{2}[-1{,}667 + 0{,}535] \cdot 10^{-11}$ erg $= -0{,}566 \cdot 10^{-11}$ erg. Danach ist wie zu erwarten das Virialtheorem innerhalb der Fehlergrenzen $\pm 0{,}003 \cdot 10^{-11}$ erg erfüllt.

E. Vergleich der Elektronengasmethode mit einer verfeinerten *KAW*-Methode

Bei Anwendungen der *KAW*-Methode auf kompliziertere Moleküle wurden fast ausschließlich die unveränderten Wellenfunktionen von Elektronen der getrennt gedachten Atome zugrunde gelegt[14]. Im

[14] Siehe z. B. R. S. Mulliken, J. Chim. physique **46** (1949) 497, 675; R. S. Mulliken und R. G. Parr, J. chem. Physics **19** (1951) 1271.

speziellen Fall des $1s\sigma$-Zustandes des Wasserstoffmolekülions haben dagegen vor längerer Zeit Finkelstein und Horowitz[15] die modifizierte Testfunktion $\Phi = \text{Const}\ (e^{-\gamma(r_A/a_0)} + e^{-\gamma(r_B/a_0)})$ (r_A bzw. r_B Abstand des Elektrons vom Kern A bzw. B, a_0 Bohrscher Radius des Wasserstoffatoms) verwendet (welche im Falle $\gamma = 1$ in die der üblichen KAW-Methode entsprechende Testfunktion übergeht) und nach dem Parameter γ variiert. Dadurch wurde eine beachtliche Verbesserung der Approximation erzielt: Im Falle des Kernabstandes 1,06 Å ergab sich mit $\gamma = 1{,}228$ der Wert $J_\Phi - E_{1s\sigma} = 0{,}085 \cdot 10^{-11}$ erg, während nach Abschnitt B die übliche KAW-Methode den Wert $J_\Phi - E_{1s\sigma} = 0{,}17 \cdot 10^{-11}$ erg liefert. Das Verfahren wurde vor kurzem von Schäfer[16] auf den $2p\pi$-Bindungszustand des Wasserstoffmolekülions übertragen [Testfunktion

$$\Phi = \text{const}\ (r_A \cos\Theta_A\, e^{-\gamma(r_A/2a_0)} + r_B \cos\Theta_B\, e^{-\gamma(r_B/2a_0)})$$

(Θ_A Winkel zwischen Richtung von r_A und z-Richtung; Θ_B Winkel zwischen Richtung von r_B und z-Richtung)]. Wir haben die Methode

[15] B. N. Finkelstein und G. E. Horowitz, Z. Physik 48 (1928) 118.

[16] K. Schäfer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58 (1954) 455. Schäfer kommt in jener Arbeit zum Schluß, daß die Elektronengasmethode in ihren Anwendungen mühsamer sei als die KAW-Methode, da bei der ersteren Methode nach mehr Parametern variiert würde als bei der letzteren. Nun wurde in Zit. 3 tatsächlich nach zwei bzw. drei Parametern variiert, um herauszufinden, wieweit das Elektronengasmodell physikalisch begründet sei und wieweit insbesondere die speziellen Vorstellungen der rohen Form des Modells (Annahme, daß sich die π-Elektronen ungesättigter organischer Verbindungen wie eindimensionale Sinuswellen verhalten, die sich um je einen CC-Bindungsabstand über die Mitte jedes Endatoms der mesomeren Ketten hinaus erstrecken) gerechtfertigt seien. Bei allen Anwendungen der Elektronengasmethode (siehe z. B. Zitate 1 und 2) wird jedoch nach keinem Parameter variiert, und es besteht wohl kein Zweifel darüber, daß der mathematische Aufwand hierbei geringer ist als bei entsprechenden Anwendungen der KAW-Methode.

Weiter stellt Schäfer fest, daß bei Variation nach dem Parameter γ (Abschnitt E) die KAW-Methode stark verbessert wird und in der so verfeinerten Form dann die bessere Näherung darstellt als die Elektronengasmethode. Wie in Abschnitt E gezeigt wird, trifft dies im Fall $R = 1{,}06$ Å zu, nicht aber im besonders interessierenden Fall $R = 4{,}32$ Å (d. h. im Fall, in dem gemäß Abschnitt F und G beim Wasserstoffmolekülion entsprechende Verhältnisse vorliegen wie bei organischen Molekülen). Hier führt die Variation nach dem Parameter γ zu nur unwesentlichen Veränderungen der Ergebnisse, und es ist daher nicht anzunehmen, daß die von Schäfer vorgeschlagene Modifikation der KAW-Methode bei organischen Molekülen eine dem größeren Aufwand in der Durchführung angemessene Verbesserung jener Methode mit sich bringt.

auf den Fall des $2p\pi$-Antibindungszustandes des Wasserstoffmolekülions angewandt [Testfunktion

$$\Phi = \text{Const}\,(r_A \cos \Theta_A\, e^{-\gamma (r_A/2\,a_0)} - r_B \cos \Theta_B\, e^{-\gamma (r_B/2\,a_0)})]$$

und zudem die SCHÄFERsche Berechnung für die Atomabstände 1,06 Å und 4,32 Å durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1, Kolonne 6 aufgeführt.

Tabelle 1. *Energiewerte in 10^{-11} erg einiger Zustände des Wasserstoffmolekülions nach verschiedenen Methoden*

		exakt n. TELLER	verfeinerte Elektronengasmethode	*KAW*-Meth. übliche Form	*KAW*-Meth. Variation d. Parameters γ
Abstand d. Kerne	$1s\sigma$-Zustand	$-2{,}63$	$-2{,}40$ ($b = 0{,}60$ Å)	$-2{,}46$ ($\gamma = 1$)	$-2{,}54$ ($\gamma = 1{,}23$)
$R =$ 1,06 Å	$2p\pi$-Bindungszustand	0,32	0,36 ($\beta = 0{,}72$ Å)	0,63 ($\gamma = 1$)	0,32 ($\gamma = 1{,}72$)
	$2p\pi$-Antibindungszustand	1,20	1,23 ($\beta = 1{,}1$ Å)	1,21 ($\gamma = 1$)	1,21 ($\gamma = 1{,}00$)
	Energieunterschied zw. $2p\pi$-Bindungs- u. Antibindungszustand	0,88	0,87	0,58	0,89
Abstand d. Kerne	$2p\pi$-Bindungszustand	$-0{,}58$	$-0{,}56$ ($\beta = 1{,}10$ Å)	$-0{,}546$ ($\gamma = 1$)	$-0{,}553$ ($\gamma = 1{,}10$)
$R =$ 4,32 Å	$2p\pi$-Antibindungszustand	$-0{,}42$	$-0{,}40$ ($\beta = 1{,}10$ Å)	$-0{,}412$ ($\gamma = 1$)	$-0{,}416$ ($\gamma = 1{,}08$)
	Energieunterschied zw. $2p\pi$-Bindungs- u. Antibindungszustand	0,16	0,16	0,134	0,137

Im Falle des kleineren Bindungsabstandes ($R = 1{,}06$ Å) bringt die Verfeinerung der *KAW*-Methode eine wesentliche Verbesserung der Näherung mit sich; der für den Energieunterschied zwischen

$2p\pi$-Antibindungszustand und -Bindungszustand sich ergebende Wert stimmt mit dem exakten Betrag (Kol. 3) fast genau überein. Der Parameter γ ist im Falle des Antibindungszustandes bedeutend kleiner als im Falle des Bindungszustandes, d. h. die Querausdehnung der Elektronenwolke vergrößert sich, falls vom Bindungszustand zum Antibindungszustand übergegangen wird. Wie im Anhang näher gezeigt wird, ist $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Bindungszustand}\\ \text{Verfeinerte KAW-Methode}}} = 1{,}39$ Å; $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Antibindungszustand}\\ \text{Verfeinerte KAW-Methode}}} = 1{,}98$ Å, wobei ϱ wiederum den Abstand des Elektrons von der Kernverbindungslinie bedeutet. Auf Grund der Elektronengasmethode ergab sich im vorangehenden ebenfalls eine Vergrößerung der Querausdehnung beim Übergang vom $2p\pi$-Bindungs- zum -Antibindungszustand. Nach Abschnitt D ist $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Bindungszustand}\\ \text{Elektronengasmethode}}} = 1{,}44 \pm 0{,}08$ Å; $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Antibindungszustand}\\ \text{Elektronengasmethode}}} = 2{,}2 \pm 0{,}2$ Å. Ganz im Gegensatz dazu liefert die KAW-Methode in ihrer üblichen Form eine Verkleinerung der Querdimension der Elektronenwolke, falls vom Bindungs- zum Antibindungszustand übergegangen wird. Es ist, wie im Anhang gezeigt wird, $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Bindungszustand}\\ \text{übliche KAW-Methode}}} = 2{,}36$ Å; $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Antibindungszustand}\\ \text{übliche KAW-Methode}}} = 1{,}98$ Å.

Im Falle des größeren Kernabstandes ($R = 4{,}32$ Å) bringt die Verfeinerung der KAW-Methode keine wesentliche Verbesserung mit sich; für die besonders interessierende Energiedifferenz zwischen $2p\pi$-Bindungs- und -Antibindungszustand resultiert gemäß Tabelle 1 ein Wert, der vom exakten und dem auf Grund der Elektronengasmethode folgenden Wert fast dieselbe Abweichung zeigt wie der Betrag, der sich auf Grund der üblichen Form der KAW-Methode ergibt. Dem Antibindungszustand ist fast derselbe γ-Wert zuzuschreiben wie dem Bindungszustand, und daher stimmen auch die beiden Werte $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Bindungszustand}\\ \text{Verfeinerte KAW-Methode}}} = 2{,}20$ Å und $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Antibindungszustand}\\ \text{Verfeinerte KAW-Methode}}} = 2{,}05$ Å miteinander fast überein. Auch dieser Befund steht im Einklang mit dem durch die Elektronengasmethode gelieferten Ergebnis, daß im Fall $R = 4{,}32$ Å die Querausdehnung der Elektronenwolke des Bindungszustandes mit der des Antibindungszustandes übereinstimmt, und daß $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Bindungszustand}\\ \text{Elektronengasmethode}}} = \bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Antibindungszustand}\\ \text{Elektronengasmethode}}} = 2{,}20 \pm 0{,}08$ Å ist.

Die KAW-Methode in ihrer üblichen Form liefert die Werte $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Bindungszustand}\\ \text{übliche KAW-Methode}}} = 2{,}42$ Å; $\bar{\varrho}_{\substack{2\,p\pi\text{-Antibindungszustand}\\ \text{übliche KAW-Methode}}} = 2{,}20$ Å.

F. Vergleich des gefundenen Potentialverlaufs mit dem Verlauf, der in der eindimensionalen Elektronengasmethode bisher modellmäßig angenommen wurde

In der eindimensionalen Elektronengasmethode entspricht die Funktion $F(x)$ der modellmäßig eingeführten Wellenfunktion. $V(x) = u(x)$ stellt demgemäß den in der modellmäßigen Behandlung möglichst anzustrebenden Potentialverlauf dar.

Es fragt sich, wieweit dieser Verlauf mit dem Verlauf, der sich auf Grund der bisherigen Abschätzungen[2] ergibt, übereinstimmt. Um den Potentialverlauf entlang einer Farbstoffkette abzuschätzen, haben wir die Modellvorstellung zugrunde gelegt, daß sich jedes π-Elektron in einem bestimmten Abstand

$$d = (15/4)\,(a_0/Z_{eff}) = 0{,}61 \text{ Å} \qquad (a_0 \text{ Bohrscher Radius, } Z_{eff} \text{ Slaterische effektive Kernladungszahl von Kohlenstoff}) \tag{15}$$

von der Kernverbindungslinie bewegt und im Coulombschen Feld der Slaterschen effektiven Kernladungen $e_0\,Z_{eff}$ und der Ladungen der anderen Elektronen steht[2,17]. Jene Modellvorstellung bezog sich ferner auf den speziellen Fall einer Kette von Atomen, die ungefähr im Abstand $R = 1{,}33$ Å (CC-Doppelbindungsabstand), also im Abstand $R = (1{,}33/0{,}61)\,d = 2{,}18\,d$ aufeinander folgen. Auf den Fall des $2p\pi$-Zustandes des Wasserstoffmolekülions (Kernladungszahl $Z_{eff} = 1$) übertragen, entspricht dies der Modellvorstellung, das Elektron werde entlang der Linie l (Abb. 4) [im Abstand $d = (15/4)\,(a_0/1) = 1{,}98$ Å von der Kernverbindungslinie] geführt und stehe im Coulombschen Feld der beiden Kerne (Ladungen e_0), die sich im Abstand $R = 2{,}18\,d = 2{,}18 \times 1{,}98 = 4{,}32$ Å voneinander entfernt befinden.

---

[17] Die Größe d stellt den mittleren Abstand eines p_z-Elektrons eines Kohlenstoffatoms von der äquatorialen xy-Ebene dar. Gleichung (15) ergibt sich, falls eine Wellenfunktion ψ_{p_z} vom Slater-Typus zugrunde gelegt wird. Legen wir an Stelle einer Slater-Funktion die hier gegebene für die Elektronengasmethode charakteristische Testfunktion (1) (5) zugrunde, so folgt die Beziehung

$$d = \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\varrho \cos\varphi|\, f^2\, \varrho\, d\varrho\, d\varphi = \frac{16}{3\pi}\beta .$$

Darin ist gemäß Abschnitt G $\beta = (1{,}10/Z_{eff})$ Å $= (1{,}10/3{,}25)$ Å zu setzen, und es folgt der Wert $d = 0{,}58$ Å, der von dem oben angegebenen Betrag $d = 0{,}61$ Å kaum verschieden ist.

In Abb. 4 ist der auf Grund dieser Modellvorstellung resultierende Potentialverlauf

$$V(x) = -\frac{e_0^2}{\sqrt{(x-R/2)^2+d^2}} - \frac{e_0^2}{\sqrt{(x+R/2)^2+d^2}} \tag{16}$$

$$R = 4{,}32 \text{ Å}; \quad d = 1{,}98 \text{ Å} \tag{16a}$$

gestrichelt angedeutet. Die in Abb. 4 ausgezogene Kurve stellt den oben gegebenen (bereits in Abb. 3b angedeuteten) Potentialverlauf

$$V(x) = u(x) = \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \left[-\frac{e_0^2}{\sqrt{(x-R/2)^2+\varrho^2}} - \frac{e_0^2}{\sqrt{(x+R/2)^2+\varrho^2}} \right] f^2 \varrho \, d\varrho \, d\varphi \tag{17}$$

dar, wobei gemäß Gl. (5) und (7)

$$f = \frac{4}{\beta^2 \sqrt{6\pi}} \varrho \cos\varphi \, e^{-\frac{\varrho}{\beta}} \tag{17a}$$

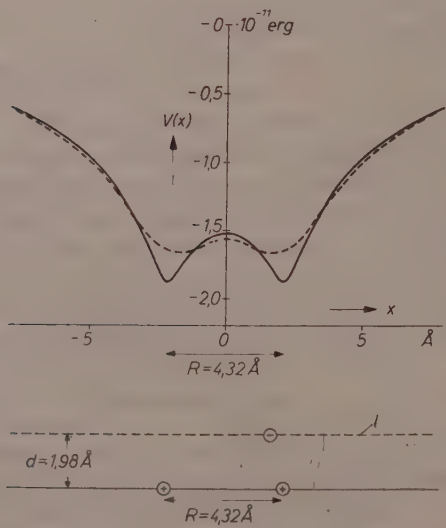


Abb. 4. $2p\pi$-Bindungs- und -Antibindungszustand des Wasserstoffmolekülions. Effektiver Potentialverlauf $V(x)$ in Richtung der Kernverbindungslinie beim Kernabstand $R = 4{,}32$ Å. Kurve 1: Verlauf gemäß Abb. 3b; Kurve 2: Verlauf, wie er dem eindimensionalen Elektronengasmodell zugrunde gelegt wurde. Man dachte sich das Elektron entlang der Linie l im Abstand d von der Kernverbindungslinie geführt

und

$$R = 4{,}32 \text{ Å}; \quad \beta = 1{,}10 \text{ Å} \tag{17b}$$

zu setzen ist. Die ausgezogene und die gestrichelte Kurve verlaufen ähnlich. Daraus geht hervor, daß die erwähnten bisherigen Modellvorstellungen, die zu der gestrichelten Kurve führten, weitgehend gerechtfertigt sind. Es ist aber wünschenswert, die bisherigen Modellvorstellungen abzuändern, so daß die hier gewonnenen Ergebnisse mitberücksichtigt sind.

G. Modifizierter Ansatz zur Festlegung der effektiven potentiellen Energie im Elektronengasmodell organischer Farbstoffe

Die gegebenen Betrachtungen lassen sich sofort auf das Beispiel des Äthylens übertragen, falls man darin jedes π-Elektron zunächst als Elektron beschreibt, das sich im COULOMBschen Feld zweier Ladungen $Z_{eff}\, e_0$ befindet, die man sich an den Stellen der beiden Kohlenstoffkerne ($Z_{eff} = 3{,}25$) denkt. Die π-Elektronenwolke besitzt unter dieser Voraussetzung dieselbe Form wie die Wolke des Elektrons des Wasserstoffmolekülions im $2p\pi$-Zustand im Falle $R = 4{,}32$ Å; im Wasserstoffmolekülion ist die Wolke Z_{eff} mal größer in den linearen Abmessungen als im Äthylen.

Wird ein Koordinatensystem so gelegt, daß sich die beiden Kohlenstoffkerne von Äthylen auf der x-Achse an den Stellen $x = -R/2$ und $x = +R/2$ und die Wasserstoffatome in der xy-Ebene befinden, so ist $\Phi = f(\varrho, \varphi) \cdot F(x)$, wobei $f(\varrho, \varphi)$ wiederum durch Gl. (17a) gegeben ist und $F(x)$ die Wellenfunktion eines Elektrons in einem Potential $V(x)$ darstellt, das sich aus (17) ergibt, indem darin $e_0{}^2$ durch $e_0{}^2\, Z_{eff}$ ersetzt wird:

$$V(x) = -\int_{\varrho=0}^{\infty}\int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{e_0{}^2 Z_{eff} f^2 \varrho\, d\varrho\, d\varphi}{\sqrt{(x-R/2)^2+\varrho^2}} - \int_{\varrho=0}^{\infty}\int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{e_0{}^2 Z_{eff} f^2 \varrho\, d\varrho\, d\varphi}{\sqrt{(x+R/2)^2+\varrho^2}} \tag{18}$$

Anstelle von (17b) ist sinngemäß zu setzen

$$R = (4{,}32/Z_{eff}) = 1{,}33 \text{ Å} \quad ; \quad \beta = (1{,}10/Z_{eff}) = 0{,}34 \text{ Å}. \tag{18a}$$

$V(x)$ ergibt sich durch Überlagerung zweier Anteile [erster und zweiter Summand in (18)], die von je einem der beiden Kohlenstoffatome herrühren. In Abb. 5a ist der von einem Atom herrühende Anteil dargestellt. In der Abszissenrichtung ist ξ (x-Wert des Elektrons minus x-Wert des betrachteten Kohlenstoffkerns) aufgetragen. (Es ist im Falle des Atoms links $\xi = x + R/2$, im Falle des Atoms rechts $\xi = x - R/2$.)

In der beschriebenen Modellvorstellung ist der Tatsache noch nicht Rechnung getragen, daß die Ladung $Z_{eff}\ e_0$ eines Kohlenstoffatoms nur dann voll zur Auswirkung kommt, wenn sich das π-Elektron direkt über dem Schwerpunkt des Atoms befindet und daß die wirksame Ladung mit wachsendem Abstand des Elektrons vom betrachteten Atom allmählich abnimmt, indem diese Ladung $Z_{eff}\ e_0$ durch die übrigen Elektronen um so stärker abgeschirmt wird, je weiter das Elektron vom betrachteten Atom entfernt ist.

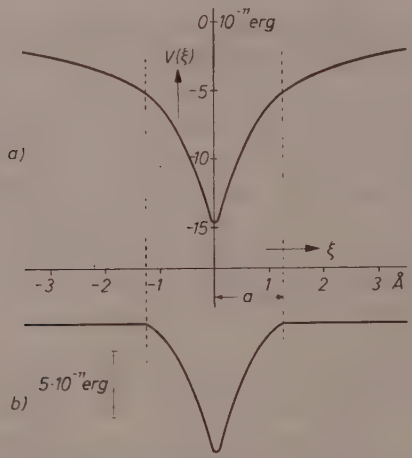


Abb. 5. Anteil eines Kohlenstoffatoms zur potentiellen Energie $V(x)$ der π-Elektronen. a) Abschirmung der Ladung $Z_{eff}\ e_0$ des betrachteten Atoms durch die übrigen Elektronen vernachlässigt. b) Abschirmeffekt berücksichtigt. Es wird angenommen, daß die Coulombsche Ladung $Z_{eff}\ e_0$ des herausgegriffenen Atoms voll zur Auswirkung kommt, falls $|\xi| < a$ ist und vollständig abgeschirmt wird, falls $|\xi| > a$ ist

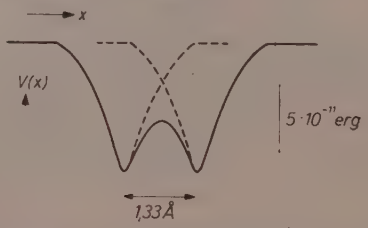


Abb. 6. Potentielle Energie $V(x)$ der π-Elektronen im Äthylen (ausgezogene Kurve). $V(x)$ ergibt sich durch Überlagerung der in Abb. 5b gegebenen Anteile der beiden Atome (gestrichelte Kurven)

Diesen Abschirmeffekt berücksichtigen wir nun in teilweiser Anlehnung an die bisherigen Modellvorstellungen[2] dadurch, daß wir erstens annehmen, die Ladung $Z_{eff}\ e_0$ des betrachteten Atoms gelange dann voll zur Auswirkung, wenn der Abstand $|\xi|$ des Elektrons vom herausgegriffenen Atom (genauer von der Ebene, die durch den Schwerpunkt des Atoms geht und senkrecht zur Bindungsrichtung steht) kleiner ist als ein gewisser kritischer Abstand $a = 1{,}25$ Å; zweitens setzen wir voraus, daß die COULOMBsche Ladung dieses Atoms vollständig abgeschirmt sei, wenn $|\xi|$ größer als a ist. Wir nehmen also an, daß der Anteil zur potentiellen Energie, der von einem Kohlenstoffatom beigesteuert wird, durch den Kurvenverlauf in Abb. 5b gegeben sei. Durch Überlagerung der von beiden Kohlenstoffatomen herrührenden Anteile (gestrichelte Kurven in Abb. 6) ergibt sich die gesamte potentielle Energie (ausgezogene Kurve in Abb. 6).

In entsprechender Weise kann im Falle eines anderen organischen Moleküls, beispielsweise eines Polyens, die effektive potentielle Energie der π-Elektronen festgelegt werden. Die Energieniveaus der einzelnen Zustände eines Elektrons in dem so gewonnenen Potential lassen sich dann mit Hilfe der erwähnten elektrischen Rechenvorrichtung leicht angeben, und damit können die Anregungsenergien der für die Lichtabsorption maßgebenden Elektronenübergänge ermittelt werden. Wie an anderer Stelle gezeigt wird, stehen die so sich ergebenden Werte der Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Polyene mit den entsprechenden experimentellen Beträgen in guter Übereinstimmung.

Wir danken der National Science Foundation für ein Stipendium, das dem einen von uns (J. F. H.) den Aufenthalt in Marburg ermöglichte, und der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, für finanzielle Mittel zum Bau der elektrischen Rechenvorrichtung.

Anhang I

Ermittlung von $u(x)$ durch Auflösung des Integrals (9)

a) $1s\sigma$-*Zustand*

Durch Einsetzen von (3a), (4) und (6) in (9) ergibt sich zunächst die Beziehung

$$\begin{aligned} u(x) = &-\frac{2}{b^2\pi}\int\limits_{\varrho=0}^{\infty}\int\limits_{\varphi=0}^{2\pi}\frac{e_0^2}{\sqrt{\varrho^2+(x+R/2)^2}}\cdot e^{-\frac{2\varrho}{b}}\,\varrho\,d\varrho\,d\varphi \\ &-\frac{2}{b^2\pi}\int\limits_{\varrho=0}^{\infty}\int\limits_{\varphi=0}^{2\pi}\frac{e_0^2}{\sqrt{\varrho^2+(x-R/2)^2}}\,e^{-\frac{2\varrho}{b}}\,\varrho\,d\varrho\,d\varphi \end{aligned} \tag{19}$$

oder, indem wir die Funktion

$$G(\xi) = \frac{2e_0^2}{b^2\pi} \int\limits_{\varrho=0}^{\infty} \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{e^{-\frac{2\varrho}{b}} \varrho \, d\varrho \, d\varphi}{\sqrt{\varrho^2+\xi^2}} \tag{20}$$

einführen:

$$u(x) = -G(x + R/2) - G(x - R/2). \tag{21}$$

Aus (20) folgt nach Integration über φ und Einführung des Parameters $p = 2\frac{|\xi|}{b}$ und der neuen Variablen $s = \frac{\varrho}{|\xi|}$ die Beziehung

$$G(\xi) = \frac{2e_0^2}{b} p \int\limits_0^{\infty} \frac{e^{-ps} s \, ds}{\sqrt{s^2+1}}.$$

Nach partieller Integration gemäß $\int u_1 dv_1 = u_1 v_1 - \int v_1 du_1$ mit $u_1 = e^{-ps}$; $dv_1 = (s^2+1)^{-1/2} s ds$ folgt

$$G(\xi) = \frac{2e_0^2}{b} p \left[-1 + p \int\limits_0^{\infty} (s^2+1)^{1/2} e^{-ps} ds \right].$$

Nach Gröbner und Hofreiter[18] ist

$$p \int\limits_0^{\infty} e^{-ps} (s^2+1)^{1/2} ds = \frac{\pi}{2} [S_1(p) - N_1(p)].$$

Darin ist S_1 die Struwe-Funktion 1. Ordnung und N_1 die Neumann-Funktion 1. Ordnung. Diese Funktionen sind tabelliert[19]. Damit wird

$$G(\xi) = \frac{2e_0^2}{b} \cdot \frac{2|\xi|}{b} \cdot \left[-1 + \frac{\pi}{2} \cdot S_1\left(\frac{2|\xi|}{b}\right) - \frac{\pi}{2} \cdot N_1\left(\frac{2|\xi|}{b}\right) \right]. \tag{22}$$

In den Grenzfällen $|\xi| \ll b$ bzw. $|\xi| \gg b$ geht (22) in die Beziehungen $G(\xi) = \frac{2e_0^2}{b}\left[1 - \frac{2|\xi|}{b}\right]$ bzw. $G(\xi) = \frac{e_0^2}{|\xi|}\left[1 - \frac{3}{4}\frac{b^2}{\xi^2}\right]$ über. (Über Reihenentwicklungen der Funktionen S_1 und N_1 siehe Zitat[19].)

b) $2p\pi$-*Zustand*

Durch Einführen von (3a), (5) und (7) in (9) ergibt sich die Beziehung

$$\begin{aligned} u(x) = &-\frac{8}{3\pi\beta^4} \int\limits_{\varrho=0}^{\infty} \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{e_0^2}{\sqrt{\varrho^2+(x+R/2)^2}} \varrho^3 \cos^2\varphi \, e^{-\frac{2\varrho}{\beta}} d\varrho \, d\varphi \\ &-\frac{8}{3\pi\beta^4} \int\limits_{\varrho=0}^{\infty} \int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{e_0^2}{\sqrt{\varrho^2+(x-R/2)^2}} \varrho^3 \cos^2\varphi \, e^{-\frac{2\varrho}{\beta}} d\varrho \, d\varphi \end{aligned} \tag{23}$$

[18] W. Gröbner und N. Hofreiter, Integraltafel, Teil II, Wien und Innsbruck 1950, S. 196, Formel 513.7; Watson, Zitat 19, Abschnitt 10.41, Formel (3).

[19] G. N. Watson, Theory of Bessel Functions, Cambridge 1952.

oder, indem wir die Funktion

$$H(\xi) = \frac{8 e_0^2}{3 \pi \beta^4} \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{e^{-\frac{2\varrho}{\beta}} \varrho^3 \cos^2 \varphi \, d\varrho \, d\varphi}{\sqrt{\varrho^2 + \xi^2}} \tag{24}$$

einführen:

$$u(x) = -H(x + R/2) - H(x - R/2) . \tag{25}$$

Aus (24) folgt nach Integration über φ, Einführung des Parameters $p = 2\frac{|\xi|}{\beta}$, der Variablen $s = \frac{\varrho}{\xi}$ und nach partieller Integration des sich dann ergebenden Ausdrucks gemäß $\int u_1 \, dv_1 = u_1 v_1 - \int v_1 \, du_1$ mit $u_1 = s^2 e^{-ps}$; $dv_1 = (s^2 + 1)^{-1/2} s \, ds$ die Beziehung

$$H(\xi) = \frac{e_0^2}{3\beta} p^4 \int_0^{\infty} (s^2 + 1)^{1/2} \left(s^2 - \frac{2s}{p}\right) e^{-ps} \, ds.$$

Nach weiterer partieller Integration gemäß $\int u_2 \, dv_2 = u_2 v_2 - \int v_2 \, du_2$ mit $u_2 = \left(s - \frac{2}{p}\right) e^{-ps}$; $dv_2 = (s^2 + 1)^{1/2} s \, ds$ wird

$$H(\xi) = \frac{2 e_0^2}{9\beta} p^3 - \frac{e_0^2}{3\beta} p^4 \int_0^{\infty} (s^2 + 1)^{3/2} e^{-ps} \, ds + \frac{e_0^2}{9\beta} p^5 \int_0^{\infty} (s^2 + 1)^{3/2} s e^{-ps} \, ds .$$

Darin geht der dritte Summand nach partieller Integration gemäß $\int u_3 \, dv_3 = u_3 v_3 - \int v_3 \, du_3$ mit $u_3 = e^{-ps}$; $dv_3 = (s^2 + 1)^{3/2} s \, ds$ über in

$$-\frac{e_0^2}{45\beta} p^5 + \frac{e_0^2}{45\beta} p^6 \int_0^{\infty} (s^2 + 1)^{5/2} e^{-ps} \, ds .$$

Nun ist[18]

$$p^2 \int_0^{\infty} e^{-ps} (s^2 + 1)^{3/2} \, ds = \frac{3\pi}{2} [S_2(p) - N_2(p)]$$

$$p^3 \int_0^{\infty} e^{-ps} (s^2 + 1)^{5/2} \, ds = \frac{15\pi}{2} [S_3(p) - N_3(p)] .$$

Darin ist S_2 bzw. S_3 die STRUWE-Funktion 2. bzw. 3. Ordnung und N_2 bzw. N_3 die NEUMANN-Funktion 2. bzw. 3. Ordnung. Damit ergibt sich

schließlich die Beziehung

$$H(\xi) = \frac{2e_0^2}{9\beta} p^3 - \frac{e_0^2}{3\beta} p^2 \frac{3\pi}{2} [S_2(p) - N_2(p)] - \frac{e_0^2}{45\beta} p^5$$
$$+ \frac{e_0^2}{45\beta} p^3 \frac{15\pi}{2} [S_3(p) - N_3(p)]$$
$$= \frac{e_0^2}{\beta} p^2 \left\{ \frac{2}{9} p - \frac{1}{45} p^3 - \frac{\pi}{2} [S_2(p) - N_2(p)] + \frac{\pi}{6} p [S_3(p) - N_3(p)] \right\}$$
$$\left[2p\pi\text{-Zustand};\ p = 2\frac{|\xi|}{\beta} \right]. \tag{26}$$

In den Grenzfällen $|\xi| \ll \beta$ bzw. $|\xi| \gg \beta$ geht (26) in die Beziehungen $H(\xi) = \frac{2e_0^2}{3\beta}\left[1 - \frac{\xi^2}{\beta^2}\right]$ bzw. $H(\xi) = \frac{e_0^2}{|\xi|}\left[1 - \frac{5}{2}\frac{\beta^2}{\xi^2}\right]$ über. (Über Reihenentwicklungen der Funktionen S_ν und N_ν siehe Zitat[19].) Die Funktionen N_2 und N_3 sind tabelliert[19]. Die Funktionen S_2 und S_3 können mit Hilfe der Rekursionsformeln[20]

$$S_2(p) = \frac{2}{p} S_1(p) - S_0(p) + \frac{2}{3\pi} p$$
$$S_3(p) = \frac{4}{p} S_2(p) - S_1(p) + \frac{2}{15\pi} p^2$$

auf die tabellierten Funktionen S_0 und S_1 zurückgeführt werden.

Anhang II

Berechnung der Mittelwerte $\overline{\varrho^n}$ im Falle des $2p\pi$-Zustandes

a) Elektronengasmethode

Definitionsgemäß ist der Mittelwert der n-ten Potenz des Abstandes von der Kernverbindungslinie

$$\overline{\varrho^n} = \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} [f(\varrho, \varphi)]^2 \cdot \varrho^n \cdot \varrho \, d\varrho \, d\varphi \,. \tag{27}$$

Daraus ergibt sich durch Einführen von (5) und (7) die Beziehung

$$\overline{\varrho^n} = \frac{1}{6\pi} \frac{16}{\beta^4} \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \varrho^{n+3} e^{-\frac{2\varrho}{\beta}} \cos^2 \varphi \, d\varrho \, d\varphi = \left(\frac{\beta}{2}\right)^n \frac{(n+3)!}{3!} \tag{28}$$

b) *KAW-Methode*

Es ist

$$\overline{\varrho^n} = \int_{Raum} \varrho^n \Phi^2 \varrho \, d\varrho \, d\varphi \, dx. \tag{29}$$

Darin ist im Falle des $2p\pi$-Bindungszustandes

$$\Phi = A(r_A \cos \Theta_A \, e^{-\gamma(r_A/2a_0)} + r_B \cos \Theta_B \, e^{-\gamma(r_B/2a_0)}) \tag{30}$$

[20] Watson, Zitat 19, Abschnitt 10.4, Formel (5).

zu setzen, wobei gilt:

$$A = \left(\int\limits_{Raum} [r_A \cos \Theta_A \, e^{-\gamma (r_A/2a_0)} + r_B \cos \Theta_B \, e^{-\gamma (r_B/2a_0)}]^2 \, \varrho \, d\varrho \, d\varphi \, dx \right)^{-1/2}. \tag{30a}$$

Zur Auswertung des durch Einführen von (30) und (30a) in (29) sich ergebenden Integrals verwenden wir die elliptischen Koordinaten $\xi = \frac{r_A + r_B}{R}$ und $\eta = \frac{r_A - r_B}{R}$. In diesen Koordinaten ausgedrückt wird

$$r_A = \frac{R}{2}(\xi + \eta); \quad r_B = \frac{R}{2}(\xi - \eta); \quad r_A \cos \Theta_A = r_B \cos \Theta_B = \varrho \cos \varphi$$

$$\varrho = \frac{R}{2} (\xi^2 - 1)^{1/2} (1 - \eta^2)^{1/2}$$

und an Stelle des Volumenelementes $\varrho \, d\varrho \, d\varphi \, dx$ ist $\left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) \, d\varphi \, d\xi \, d\eta$ zu setzen. Es folgt dann die Beziehung

$$\overline{\varrho^n} = \left(\frac{R}{2}\right)^n \frac{P_n\left(\frac{\gamma}{2a_0} R\right)}{P_o\left(\frac{\gamma}{2a_0} R\right)} \tag{31}$$

wobei die Funktion P_n durch den Ausdruck

$$P_n(s) = \int\limits_{\xi=1}^{\infty} \int\limits_{\eta=-1}^{+1} (\xi^2 - 1)^{1+n/2} (1 - \eta^2)^{1+n/2} \left(e^{-\frac{\xi+\eta}{2} s} + e^{-\frac{\xi-\eta}{2} s} \right)^2 (\xi^2 - \eta^2) \, d\xi \, d\eta \tag{32}$$

definiert ist. Aus (32) folgt zunächst

$$P_n(s) = \int\limits_1^{\infty} (\xi^2 - 1)^{1+n/2} e^{-\xi s} \xi^2 \, d\xi \cdot \int\limits_{-1}^{+1} (1 - \eta^2)^{1+n/2} \left(e^{-\frac{\eta}{2} s} + e^{+\frac{\eta}{2} s} \right)^2 d\eta$$
$$- \int\limits_1^{\infty} (\xi^2 - 1)^{1+n/2} e^{-\xi s} \, d\xi \cdot \int\limits_{-1}^{+1} (1 - \eta^2)^{1+n/2} \left(e^{-\frac{\eta}{2} s} + e^{+\frac{\eta}{2} s} \right)^2 \eta^2 \, d\eta$$

und nach kurzer Umformung ergibt sich die Beziehung

$$P_n(s) = 2 \int\limits_1^{\infty} (\xi^2 - 1)^{1+n/2} e^{-\xi s} \xi^2 \, d\xi \cdot \left[\int\limits_{-1}^{+1} (1 - \eta^2)^{1+n/2} e^{\eta s} \, d\eta + \int\limits_{-1}^{+1} (1 - \eta^2)^{1+n/2} \, d\eta \right] - 2 \int\limits_1^{\infty} (\xi^2 - 1)^{1+n/2} e^{-\xi s} \, d\xi$$
$$\cdot \left[\int\limits_{-1}^{+1} (1 - \eta^2)^{1+n/2} e^{\eta s} \eta^2 \, d\eta + \int\limits_{-1}^{+1} (1 - \eta^2)^{1+n/2} \eta^2 \, d\eta \right]. \tag{33}$$

Nach GRÖBNER und HOFREITER[21] ist

$$\int_1^\infty (\xi^2-1)^{\nu-1/2}\, e^{-\xi s}\, d\xi = \left(\frac{2}{s}\right)^\nu \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, \Gamma\left(\nu+\frac{1}{2}\right) K_\nu(s) \tag{34}$$

$$\int_{-1}^{+1} (1-\eta^2)^{\nu-1/2}\, e^{s\eta}\, d\eta = \left(\frac{2}{s}\right)^\nu \sqrt{\pi}\, \Gamma\left(\nu+\frac{1}{2}\right) I_\nu(s) \tag{35}$$

wobei $I_\nu(s)$ bzw. $K_\nu(s)$ die modifizierte BESSEL-Funktion 1. bzw. 2. Art und Γ die Gammafunktion darstellt. Weiter können die in (33) auftretenden Integrale

$$\int_1^\infty (\xi^2-1)^{1+n/2}\, e^{-\xi s}\, \xi^2\, d\xi \quad \text{und} \quad \int_{-1}^{+1} (1-\eta^2)^{1+n/2}\, e^{\eta s}\, \eta^2\, d\eta$$

durch zweimalige partielle Integration ähnlich umgeformt werden wie die Integrale in Anhang I, wobei sich die Beziehungen

$$\int_1^\infty (\xi^2-1)^{1+n/2}\, e^{-\xi s}\, \xi^2\, d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{s}\right)^{\frac{5+n}{2}} \Gamma\left(\frac{4+n}{2}\right)\left[-K_{\frac{5+n}{2}}(s) + s K_{\frac{7+n}{2}}(s)\right] \tag{36}$$

$$\int_{-1}^{+1} (1-\eta^2)^{1+n/2}\, e^{\eta s}\, \eta^2\, d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2}{s}\right)^{\frac{5+n}{2}} \Gamma\left(\frac{4+n}{2}\right)\left[I_{\frac{5+n}{2}}(s) + s I_{\frac{7+n}{2}}(s)\right] \tag{37}$$

ergeben. Ferner ist[22]

$$\int_{-1}^{+1} (1-\eta^2)^{1+n/2}\, d\eta = \sqrt{\pi}\, \frac{\Gamma\left(\frac{4+n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{5+n}{2}\right)} \tag{38}$$

$$\int_{-1}^{+1} (1-\eta^2)^{1+n/2}\, \eta^2\, d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\, \frac{\Gamma\left(\frac{4+n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{7+n}{2}\right)}. \tag{39}$$

Nach Einführen der Ausdrücke (34) bis (39) in (33) folgt

$$P_n(s) = \left(\frac{2}{s}\right)^{4+n} \left[\Gamma\left(\frac{4+n}{2}\right)\right]^2 \left\{\left[s K_{\frac{7+n}{2}}(s) - K_{\frac{5+n}{2}}(s)\right]\left[I_{\frac{3+n}{2}}(s) + \frac{\left(\frac{s}{2}\right)^{\frac{3+n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{5+n}{2}\right)}\right]\right.$$
$$\left. - K_{\frac{3+n}{2}}(s)\left[s I_{\frac{7+n}{2}}(s) + I_{\frac{5+n}{2}}(s) + \frac{\left(\frac{s}{2}\right)^{\frac{5+n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{7+n}{2}\right)}\right]\right\}. \tag{40}$$

---

[21] W. GRÖBNER und N. HOFREITER, Zitat 18, S. 63, Formeln 313.21b und 313.23; WATSON, Zitat 19, Abschnitt 6.15, Formeln (2) und (4).

[22] W. GRÖBNER und N. HOFREITER, Zitat 18, S. 179, Formel 431.1.

Mit Hilfe der Beziehungen[23]

$$I_{\nu+1}(s) = -\frac{2\nu}{s} I_\nu(s) + I_{\nu-1}(s)$$

$$K_{\nu+1}(s) = \frac{2\nu}{s} K_\nu(s) + K_{\nu-1}(s)$$

$$I_\nu(s) K_{\nu+1}(s) + I_{\nu+1}(s) K_\nu(s) = \frac{1}{s}$$

kann (40) weiter vereinfacht werden, und man erhält schließlich den Ausdruck

$$P_n(s) = \frac{4+n}{2} \left(\frac{2}{s}\right)^{5+n} \left[\Gamma\left(\frac{4+n}{2}\right)\right]^2 \left[1 + K_{\frac{7+n}{2}}(s) \cdot \frac{2\left(\frac{s}{2}\right)^{\frac{7+n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{7+n}{2}\right)}\right]. \quad (41)$$

Die Funktionen $K_\nu(s)$ sind für ganzzahlige ν (n ungerade) tabelliert[19], für halbzahlige $\nu = m + 1/2$ (n gerade) besitzen sie die elementare Form[24]

$$K_{m+1/2}(s) = \sqrt{\frac{\pi}{2s}}\, e^{-s} \sum_{\mu=0}^{m} \frac{(m+\mu)!}{\mu!(m-\mu)!(2s)^\mu}. \quad (42)$$

Im speziellen Fall $n = 0$ wird auf Grund von (41) und (42):

$$P_0(s) = 2\left(\frac{2}{s}\right)^5 \left[1 + e^{-s}\left(1 + s + \frac{2}{5}s^2 + \frac{1}{15}s^3\right)\right]. \quad (43)$$

Durch Einführen von (41) und (43) in (31) ergibt sich schließlich

$$\overline{\varrho^n} = \left(\frac{2a_0}{\gamma}\right)^n \cdot \frac{4+n}{4} \cdot \left[\Gamma\left(\frac{4+n}{2}\right)\right]^2 \cdot \frac{1 + 2\left(\frac{s}{2}\right)^{\frac{7+n}{2}} \cdot K_{\frac{7+n}{2}}(s) \cdot \left[\Gamma\left(\frac{7+n}{2}\right)\right]^{-1}}{1 + e^{-s}\left(1 + s + \frac{2}{5}s^2 + \frac{1}{15}s^3\right)}$$

$$\left[2p\pi\text{-Bindungszustand};\ s = \frac{\gamma}{2a_0} R\right]. \quad (44)$$

Für den $2p\pi$-Antibindungszustand erhält man auf entsprechende Weise an Stelle von (44) die Beziehung

$$\overline{\varrho^n} = \left(\frac{2a_0}{\gamma}\right)^n \cdot \frac{4+n}{4} \cdot \left[\Gamma\left(\frac{4+n}{2}\right)\right]^2 \cdot \frac{1 - 2\left(\frac{s}{2}\right)^{\frac{7+n}{2}} \cdot K_{\frac{7+n}{2}}(s) \cdot \left[\Gamma\left(\frac{7+n}{2}\right)\right]^{-1}}{1 - e^{-s}\left(1 + s + \frac{2}{5}s^2 + \frac{1}{15}s^3\right)}$$

$$\left[2p\pi\text{-Antibindungszustand};\quad s = \frac{\gamma}{2a_0} R\right]. \quad (45)$$

---

[23] WATSON, Zitat 19, Abschnitt 3.71, Formeln (1) und (20).

[24] WATSON, Zitat 19, Abschnitt 3.71, Formel (12).

Auf Grund der in Tab. 1 aufgeführten Werte von R und γ ergibt sich für jeden untersuchten Fall der Wert des Parameters $s = \frac{\gamma}{2a_0} R$ (es ist $a_0 = 0{,}529$ Å), und durch Einführen in (44) bzw. (45) folgen die in Abschnitt E angeführten Mittelwerte.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 29—48 (1956)

The Vibrational Spectra of Some Deuterated Germanes[1]

By

LOUIS P. LINDEMAN[2] and M. KENT WILSON

With 8 figures

(Received 19. 4. 56)

Abstract

Infrared and RAMAN spectra have been obtained for GeD_4, GeD_3H, GeD_2H_2, and $GeDH_3$ and an assignment of fundamentals has been made. Coriolis coupling coefficients and potential constants have been calculated for this series of compounds.

Introduction

The present investigation is part of a general study of the spectra and force fields which obtain for the fourth-group hydrides.

The infrared spectrum of GeH_4 under high dispersion has been reported by STRALEY, TINDAL and NIELSEN[3]. The RAMAN spectrum of liquid GeH_4 also has been investigated[4]. The present paper reports the infrared spectra of GeH_3D, GeH_2D_2, $GeHD_3$ and GeD_4 as well as some observations on the RAMAN spectra of the gaseous compounds. Using the observed rotational spacings and $Ge—H$ bond length[5] the values for several Coriolis coupling coefficients were determined and these combined with the observed vibrational frequencies yielded a set of potential constants for the deutero germanes.

Experimental

Samples of GeH_4 and GeD_4 were obtained from Metal Hydrides, Incorporated[6]. Although the spectrum of GeH_4 showed no spurious

[1] This work was supported in part by the United States Air Force under Contract AF 18 (600)—590 monitored by the U. S. Office of Scientific Research.

[2] Present Address: California Research Corporation, Richmond, California.

[3] STRALEY, TINDAL and NIELSEN, Physic. Rev. **62** (1942) 161.

[4] K. SCHÄFER und J. M. GONZALEZ-BARREDO, Z. physik. Chem. **193** (1944) 334.

[5] L. P. LINDEMAN and M. K. WILSON, J. chem. Physics **22** (1954) 1723.

[6] BEVERLY, Massachusetts.

bands, the GeD_4 contained a trace of GeD_3H as did a second sample prepared from $GeCl_4$ and $LiAlD_4$.

GeD_3H and GeH_3D were prepared by the reaction of $LiAlD_4$ with $GeHCl_3$ and $LiAlH_4$ with $GeDCl_3$, respectively. The $GeHCl_3$ was prepared by the series of reactions[7].

$$GeCl_4 + Ge \xrightarrow{350^\circ} GeCl_2$$

$$GeCl_2 + HCl \rightarrow GeHCl_3$$

The DCl used in the analogous reaction for the preparation of $GeDCl_3$ was obtained from the reaction of D_2O and PCl_5 and contained about five percent HCl. Likewise the $GeDCl_3$ contained about five percent $GeHCl_3$.

An attempt to prepare GeH_3D by condensing at liquid air temperature the $GeDCl_3$ and diethyl ether into a flask containing $LiAlH_4$ and allowing the mixture to warm up to room temperature resulted in a very low yield of GeH_3D and the product contained considerably more GeH_4 than would be expected from the amount of $GeHCl_3$ in the starting material. It is unlikely that sufficient $GeCl_4$ was present as a reactant to account for the observed GeH_4. The reaction was then run at room temperature by slowly adding the slurry of $LiAlH_4$ in diethyl ether to the mixture of $GeDCl_3$ and diethyl ether or tetrahydrofuran. $GeDCl_3$ was observed to be immiscible with both solvents. The system was swept with dry nitrogen before and after the reaction and the gas stream passed through a "U" trap immersed in liquid air. The product freed from ether by passing through a trap held at -116° C was found to be 30—40 percent of the theoretical yield. The GeH_3D still contained an inordinate amount of GeH_4 and a trace of GeD_2H_2 while $GeHD_3$ prepared in a similar manner contained considerable amounts of GeH_2D_2 and some GeD_4. As pure samples were not obtained the spectra of the mixtures had to be interpreted. It is to be noted that the analogous reactions in the silicon series are clean.

The spectra were obtained with a PERKIN-ELMER Model 12C spectrograph modified for double-pass operation and equipped with CaF_2, $NaCl$ and KBr prisms, and a PERKIN-ELMER Model 21 Spectrophotometer equipped with $NaCl$ optics. The $NaCl$ prisms were calibrated with NH_3 and CO lines using the frequencies given by DOWNIE et

[7] DENNIS, ORNDORFF and TABERN, J. physic. Chem. **30** (1926) 1049.

al[8]. The CaF_2 prism was calibrated in the 1600 cm^{-1} region by water vapor lines whose frequencies were taken from the work of NIELSEN[9] and BENEDICT, CLASSEN, and SHAW[10], and in the 2100 cm^{-1} region by the CO frequencies reported by LAGEMAN, NIELSEN and DICKEY[11].

The RAMAN spectra were taken with a grating instrument[12] equipped with internally cooled Toronto arcs[13] operating at a current of 22 amperes. Exposure times of 10—70 hours were used with sample pressures of 1—4 atmospheres. The 4358 Å mercury line was used without filtering.

Results

A. GeH_4 and GeD_4

GeH_4 and GeD_4 belong to the point group T_d and, therefore, the nine fundamental modes of vibration will occur as only four different frequencies: $\nu_1(a_1)$, the non-degenerate symmetric stretching vibration, $\nu_2(e)$, the doubly degenerate bending mode, and the last two, $\nu_3(f_2)$ and $\nu_4(f_2)$ are the triply degenerate stretching and bending modes, respectively. All four modes are RAMAN active, but only $\nu_3(f_2)$ and $\nu_4(f_2)$ should be infrared active. However, because of the Coriolis coupling between $\nu_2(e)$ and $\nu_4(f_2)$, ν_2 becomes infrared active and is seen in GeD_4 and GeH_4[3] as it is in SiH_4[14], SiD_4[15], CH_4[16], and CD_4[17].

The RAMAN spectrum of gaseous GeH_4 exhibited one strong, sharp, highly polarized line corresponding to 2106 cm^{-1} which is to be assigned as $\nu_1(a_1)$ and a weak broad line at a displacement of 920 cm^{-1} which must be $\nu_2(e)$ as this mode is observed at 931 cm^{-1} in the infrared. The RAMAN displacements and relative intensities reported for liquid GeH_4[2] are 816 (0), 920 (3), 2089 (10), and 2106 (2) cm^{-1}. The RAMAN spectrum of gaseous GeD_4 revealed only one strong line which corresponds to a

---

[8] DOWNIE, MAGOON, PURCELL and CRAWFORD, J. opt. Soc. America **43** (1953) 941.

[9] H. H. NIELSEN, Physic. Rev. **59** (1941) 565.

[10] BENEDICT, CLASSEN and SHAW, J. Res. nat. Bur. Standards **49** (1952) 91.

[11] LAGEMAN, NIELSEN and DICKEY, Physic Rev. **72** (1947) 284.

[12] W. E. BROWN. Ph. D. Thesis, Harvard University, 1948.

[13] WELSH, CRAWFORD and SCOTT, J. chem. Physics **16** (1948) 97.

[14] TINDALL, STRALEY and NIELSEN, Physics Rev. **62** (1942) 151.

[15] J. H. MEAL and M. K. WILSON, J. chem. Physics **24** (1956) 385.

[16] BURGESS, BELL and NIELSEN, J. opt. Soc. America **43** (1953) 1058.

[17] H. M. KAYLOR and A. H. NIELSEN, J. chem. Physics **23** (1955) 2139.

RAMAN displacement of 1504 cm^{-1}. Because of its intensity this was assigned as $\nu_1(a_1)$.

The infrared spectrum of GeD_4 is shown in Fig. 1 and the frequencies and their assigments are given in Table 1. It is seen in Table 2 that the isotope product rule relationships are fulfilled as well as to be expected

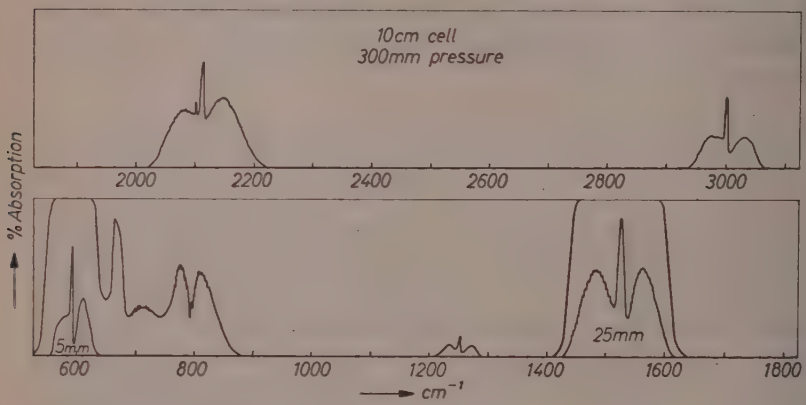


Fig. 1. Infrared spectrum of GeD_4

Table 1. *Infrared spectrum of GeD_4*

Observed Frequencies (cm^{-1})	Assignment
596	ν_4
665	ν_2
791	$GeHD_3$
1252	$\nu_2 + \nu_4$
1522.2	ν_3
2100	$\nu_1 + \nu_4$ or $\nu_3 + \nu_4$
2112	$GeHD_3$
3003	$\nu_1 + \nu_3$ or $2\nu_3$

Table 2. *Isotope product rule relations for GeH_4 and GeD_4*

Observed	Calculated	% Error
$\frac{\nu_3^2 \nu_4^2}{\nu_3^{*2} \nu_4^{*2}} = 3.644$	$\frac{G}{G^*} = 3.794$	4
$\frac{\nu_1^2}{\nu_1^{*2}} = 1.959$	$\frac{G}{G^*} = 1.998$	1.5
$\frac{\nu_2^2}{\nu_2^{*2}} = 1.960$	$\frac{G}{G^*} = 1.998$	1.5

when no correction is made for anharmonicity. Both ν_3 and ν_4 should show a PQR structure similar to a parallel band in a symmetric top molecule and such structure is clearly seen in Fig. 1. The rotational structure of ν_3 has been resolved and is shown in Fig. 2 while the measured frequencies are listed in Table 3. Plots of $R(J-1) + P(J)$

versus J^2 and $\Delta_2 F - 4\widetilde{B}(J + 1/2)$ versus $J + 1/2$ yield the following results:

$$\nu_0 = 1522.2 \text{ cm}^{-1}$$
$$(B' - B'') = -0.0053 \text{ cm}^{-1}$$
$$4B'(1 - \zeta_3) = 5.512 \text{ cm}^{-1}$$

Table 3. *Rotational assignments for the 1522.2 cm⁻¹ band of GeD_4*

J	$P(J)$	$R(J)$	J	$P(J)$	$R(J)$
3		1533.2 cm⁻¹	17	73.5 cm⁻¹	70.2 cm⁻¹
4		36.1	18	70.8	72.8
5	1508.4 cm⁻¹	38.8	19	67.8	75.6
6	5.7	41.6	20	64.9	78.0
7	2.7	44.1	21	61.9	80.5
8	1499.7	46.6	22	58.9	83.0
9	97.0	49.4	23	56.2	85.4
10	94.2	51.9	24	52.9	87.9
11	91.3	54.5	25	50.1	90.4
12	88.5	57.2	26	47.4	92.9
13	85.5	59.7	27	43.8	95.4
14	82.6	62.5	28	40.8	97.9
15	79.6	65.0	29	37.6	1600.4
16	76.4	67.6	30	34.6	3.0

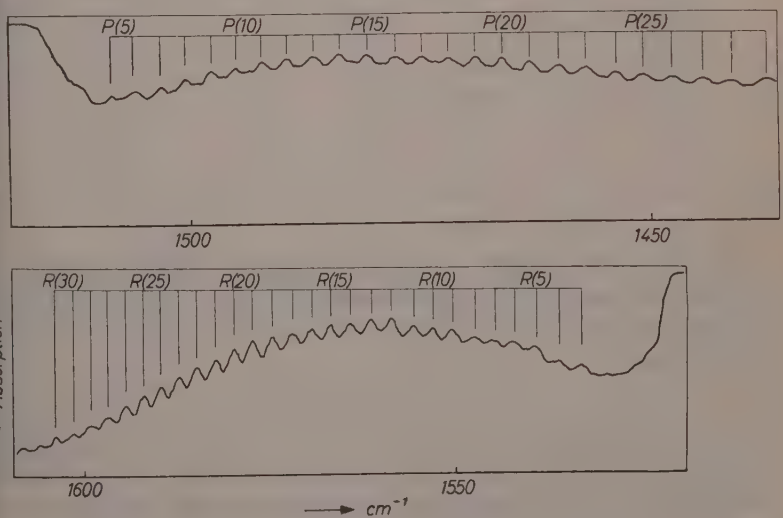


Fig. 2. Rotational structure in ν_3 of GeD_4

The value of the rotational constant, B, calculated under the assumption that the $Ge—H$ bond distance is 1.528 A^5, is 1.344 cm^{-1}. This leads to a value of -0.0253 for ζ_3.

Since $\zeta_3 + \zeta_4 = 1/2$ the value of ζ_4 is 0.525 and, thus, the spacing of ν_4 should be about 1.3 cm^{-1}. This spacing is too small to be resolved with the KBr prism. However, the observed $P—R$ separations of ν_3 and ν_4 are observed to be 75 cm^{-1} and 33 cm^{-1}, respectively, which is in the ratio to be expected from the relative spacing of the rotational lines for these two bands. Due to the perturbation by ν_2 the Q-branch of ν_4 degrades to the low-frequency side and merges with the P-branch. The band center was taken on the sharp, leading edge of the Q-branch near the maximum.

Although weaker then ν_3 or ν_4, ν_2 is a band of considerable intensity whose center was taken at the maximum of the Q-branch. The R-branch of this band has been resolved and the measured frequencies are given in Table 4. Since for this band $\zeta_2 = 0$, the rotational spacing

Table 4. *Observed R-branch rotational structure for ν_2 of GeD_4*

J	$R(J)$	J	$R(J)$
9	695.0 cm^{-1}	19	725.4 cm^{-1}
10	98.0	20	28.0
11	701.2	21	30.7
12	04.5	22	34.0
13	07.8	23	37.4
14	—	24	39.9
15	13.1	25	42.5
16	16.0	26	45.7
17	19.4	27	49.3
18	22.6		

should be $2B(2.69\ cm^{-1})$. The observed regular spacing averages 3.0 cm^{-1}. The perturbation of this band may be great as the observed lines correspond to $J > 10$ and the frequency separation of ν_2 and ν_4 is only 70 cm^{-1}.

B. GeH_3D and $GeHD_3$

These symmetric top molecules belong to the point group C_{3v} and exhibit six different fundamental frequencies all of which are infrared and RAMAN active. There are three vibrations which belong to the totally symmetric irreducible representation, $a_1 : \nu_1(a_1)$ and $\nu_2(a_1)$ are the

$Ge—H$ and $Ge—D$ stretching motions and $\nu_3(a_1)$ is a bend. The three doubly degenerate vibrations of symmetry e are $\nu_4(e)$, valence stretch, and the two bending motions, $\nu_5(e)$ and $\nu_6(e)$. The spectra of GeH_3D and $GeHD_3$ are displayed in Fig. 3 and 4, respectively, while the measured frequencies and assignments are listed in Tables 5 and 6, respectively.

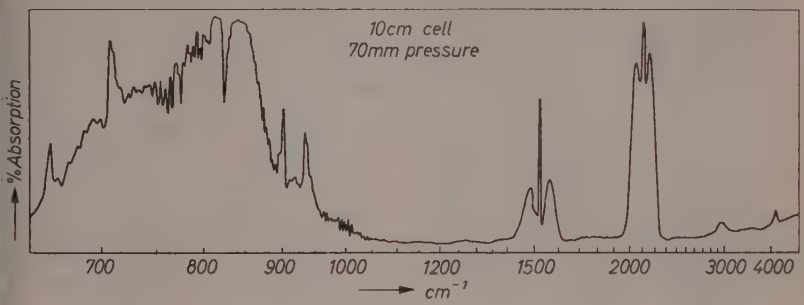


Fig. 3. Infrared spectrum of GeH_3D

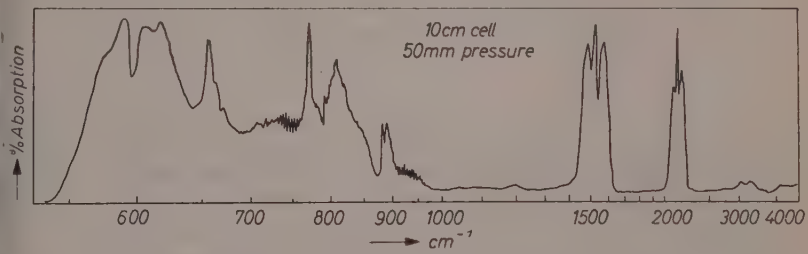


Fig. 4. Infrared spectrum of GeD_3H

Because of its frequency and intensity the band observed at 1520.4 cm^{-1} is clearly to be assigned as the deuterium stretching frequency, $\nu_2(a_1)$, in GeH_3D[5]. The intense RAMAN shift of 2106 cm^{-1} is assumed to be $\nu_1(a_1)$. This band was not identified in the infrared presumably because of its proximity to the much stronger $\nu_4(e)$ band. The remaining totally symmetric vibration, ν_3, was observed as a very intense band centered at 820 cm^{-1}. Because of interference by ν_4 of the GeH_4 impurity in the sample no complete resolution of the fine structure of ν_3 was possible. However, by compensating the GeH_4 on the double-beam instrument about 15 lines in the P-branch were observed

to have a spacing which varied from 4.2 to 5.0 cm^{-1} with an average spacing of 4.4 cm^{-1}. This compares favorably with the average spacing of 4.2 cm^{-1} in the P-branch of ν_2.

Table 5. *Infrared spectrum of* GeH_3D

Observed Frequencies (cm^{-1})	Assignment
620	GeH_2D_2
657	GeH_2D_2
706	ν_6
770	GeH_2D_2
818	ν_3, GeH_4
901	ν_5
931	GeH_4
1522	ν_2
2112	ν_4, GeH_4
3003	$2\,\nu_2$
4200	$2\,\nu_4$

Table 6. *Infrared spectrum of* $GeHD_3$

Observed Frequencies (cm^{-1})	Assignment
595	ν_3
625	ν_6
657	GeH_2D_2
770	GeH_2D_2
792.3	ν_5
807	GeH_2D_2
819	GeH_3D
881	GeH_2D_2
1512	GeH_2D_2
1522	$\nu_4 + GeH_2D_2$
2112	$\nu_1 + GeH_2D_2$
3003	$2\,\nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$
ca. 4200	$2\,\nu_1$

The three totally symmetric vibrations in $GeHD_3$ were found to be: $\nu_1(a_1) = 2112.4$ cm^{-1}, $\nu_2(a_1) = 1504$ cm^{-1}, and $\nu_3(a_1) = 596$ cm^{-1}. As expected ν_2 was not identified in the infrared, but occurred as a strong RAMAN line. The strong infrared band at 596 cm^{-1} assigned as ν_3 exhibits a PQR structure with a P—R spacing of only 42 cm^{-1} as compared to a P—R spacing of 75 cm^{-1} in ν_1. This discrepancy argues for a large Coriolis interaction between $\nu_3(a_1)$ and $\nu_6(e)$ which lies only 30 cm^{-1} higher in frequency.

The expression for the rotational energy levels of a symmetric top must be modified for doubly degenerate vibrations to take into account the first order effects arising from Coriolis coupling of the degenerate vibrational components. Thus:

$$F_{(v)}(J, K) = B_{(v)}\,J(J+1) + (A_{(v)} - B_{(v)})\,K^2 \pm 2A_{(v)}\zeta_i\,. \quad (1)$$

In these vibrations the dipole change is perpendicular to the symmetry axis and the selection rules are:

$$\Delta K = \pm 1 : \Delta J = 0, \pm 1\,.$$

For symmetric vibrations $\Delta K = 0$ and all sub-bands are superimposed, but for perpendicular bands the center of each sub-band is given by:

$$\nu_0^{sub} = \nu_0 + [A'_{(v)}(1 - 2\zeta_i) - B'_{(v)}] \pm 2[A'_{(v)}(1 - \zeta_i) - B'_{(v)}]K + [(A'_{(v)} - B'_{(v)}) - (A''_{(v)} - B''_{(v)})]K^2 . \quad (2)$$

Since there is a linear term in K the centers of the sub-bands do not necessarily coincide and the separation depends on the magnitude of the coefficient of K. Thus a perpendicular band can have a variety of shapes ranging from a PQR-structure if $A'_{(v)}(1 - \zeta_i) - B'_{(v)}$ is close to zero to a structure exhibiting one or two maxima.

The perpendicular band $\nu_5(e)$ of GeD_3H, is reproduced in Fig. 5 and the measured frequencies and assignments are listed in Table 7. The doublet character of this band has been discussed in some detail for the corresponding vibration in SiD_3H[15]. By making the usual plots of ${}^PQ_K + {}^RQ_K$ versus K and ${}^RQ_K - [(A'_{(v)} - B'_{(v)}) - (A''_{(v)} - B''_{(v)})]K^2$ and

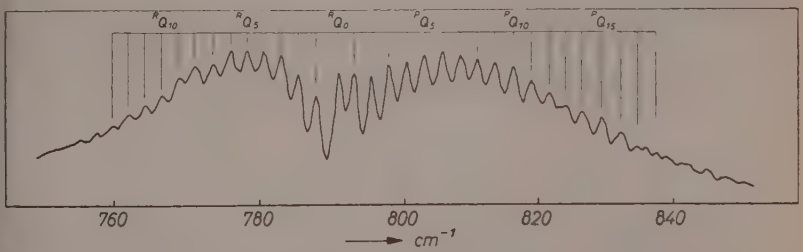


Fig. 5. Rotational structure in ν_5 of GeD_3H

Table 7. *Observed rational structure for ν_5 of $GeHD_3$*

K	${}^RQ_K$	${}^PQ_K$	K	${}^RQ_K$	${}^PQ_K$
0	790.6 cm^{-1}		9	768.9 cm^{-1}	813.5 cm^{-1}
1	87.5	792.8 cm^{-1}	10	66.5	16.2
2	85.0	95.2	11	64.3	18.8
3	82.8	97.8	12	61.4	21.7
4	80.3	800.5	13	59.7	24.0
5	78.0	03.1	14	57.8	26.7
6	75.5	05.6	15		29.5
7	73.2	08.3	16		32.5
8	70.9	10.8	17		35.4

${}^{P}Q_K - [(A'_{(v)} - B'_{(v)}) - (A''_{(v)} - B''_{(v)})]\, K^2$ versus K the following results are obtained:

$$(A' - B') - (A'' - B'') = 0.0107 \text{ cm}^{-1}$$
$$2\nu_0 + 2[A'(1 - \zeta_5) - B'] = 1580.4 \text{ cm}^{-1}$$
$$A'(1 - \zeta_5) - B' = -1.232 \text{ cm}^{-1}.$$

As the Ge–H distance in this molecule is 1.528 A[5] the rotational constants are calculated to be $A = 1.344$ cm^{-1} and $B = 1.659$ cm^{-1}. Thus, ζ_5 is found to be 0.69 and $\nu_5 = 792.3$ cm^{-1}.

The perpendicular Ge–D stretching vibration, ν_4, is assigned as the strong band at 1522 cm^{-1}, which has a rather broad (a half-width of 30 cm^{-1} at 40 mm pressure) Q-branch. It is shown below that ζ for this band is about -0.02 which leads to a spacing of the subband Q-branches of 0.057 cm^{-1} and, hence, no structure is resolved. The absorption peak jutting out of the R-branch of $\nu_3(a_1)$ is assigned as the Q-branch of $\nu_6(e)$. Only one Q-branch is observed since ζ_6 should be -0.042 yielding a spacing of -0.52 cm^{-1}.

The three perpendicular bands for GeH_3D have been assigned as $\nu_4 = 2112$ cm^{-1}, $\nu_5 = 901$ cm^{-1}, and $\nu_6 = 706$ cm^{-1}. The estimated ζ' s for these vibrations lead to expected spacings of the sub-bands of

$$\Delta\nu_4 = 1.65 \text{ cm}^{-1}$$
$$\Delta\nu_5 = 2.96 \text{ cm}^{-1}$$
$$\Delta\nu_6 = 2.21 \text{ cm}^{-1}.$$

A sub-band spacing of 1.65 cm^{-1} for ν_4 seems somewhat too large to account for the observed contour of this band with PQR structure. ν_5 is a weak band with only one maximum. It was possible to resolve some of the fine structure on the high frequency side of ν_6 and the observed spacing of 2.1 cm^{-1} compares favorably with the above calculations. The contours of ν_5 and ν_6 are irregular, but are in agreement with those observed in SiH_3D[18] and CD_3H[19].

C. GeH_2D_2

GeH_2D_2 is an asymmetric rotor which belongs to the point group C_{2v}. The nine non-degenerate vibrations are all RAMAN active and only the torsional mode is inactive in the infrared. The four totally symmetric modes cause a change in dipole moment parallel to the symmetry

[18] S. R. POLO and M. K. WILSON (unpublished work).

[19] N. GINSBURG and E. F. BARKER, J. chem. Physics 3 (1935) 668.

axis which is the axis of intermediate moment of inertia, and, hence, are type B bands. For the two b_1 vibrations, ν_6 and ν_7, the dipole moment change is along the axis of greatest moment of inertia and the bands are type C. Type A bands result from the two b_2 vibrations, ν_8 and ν_9. Type A and C bands should exhibit a single Q-branch approximately at the band center while the type B bands would be expected to have a double Q-branch with the minimum at the band center. Although GeH_2D_2 was observed only as an impurity in GeH_3D and GeD_3H it was possible to identify most of the fundamentals. None of the bands attributable to GeH_2D_2 showed a contour expected for a type B band, therefore, the assignment of fundamentals listed in Table 8 is based to a large extent upon a comparison of the observed frequencies with those calculated with the aid of potential constants transferred from the other germanes. All reported frequencies were measured at the center of the Q-branch.

Clearly the two hydrogen stretching modes, $\nu_1(a_1)$ and $\nu_6(b_1)$, and the two deuterium stretches, $\nu_2(a_1)$ and $\nu_8(b_2)$ would be expected to be close to and perhaps obscured by the corresponding bands in $GeHD_3$

Table 8

Comparison of the observed and calculated frequencies for the deuterated germanes

	Observed (cm^{-1})	Calculated (cm^{-1})		Observed (cm^{-1})	Calculated (cm^{-1})
GeH_4			$GeHD_3$		
ν_1	2106	2106	ν_1	2112.4	2104
ν_2	930.9	931	ν_2	1504	1518
ν_3	2113.6	2114	ν_3	595	591
ν_4	819.3	823	ν_4	1522	1523
GeD_4			ν_5	792.3	793
ν_1	1504	1504	ν_6	625	623
ν_2	665	659	GeH_2D_2		
ν_3	1522.2	1522	ν_1	2112	2109
ν_4	596	593	ν_2	1512	1513
GeH_3D			ν_3	881	885
ν_1	2106	2108	ν_4	620	618
ν_2	1520.4	1519	ν_5	(807)	806
ν_3	820	823	ν_6	2112	2113
ν_4	2112	2113	ν_7	657	658
ν_5	901	900	ν_8	1522	1520
ν_6	706	710	ν_9	770	772

and GeH_3D, however, $\nu_2(a_1)$ is assigned as the Q-branch observed at 1511 cm^{-1} in the sample of GeD_3H.

The absorption at 880 cm^{-1} has been assigned to $\nu_3(a_1)$ (Fig. 6). The observed frequencies of the lines in the R-branch are listed in Table 9. This is one of several bands of GeH_2D_2 which in spite of the high asymmetry ($\varkappa = 0.19$) shows remarkably uniform fine structure. The average spacing in the R-branch is 4.29 cm^{-1} which corresponds

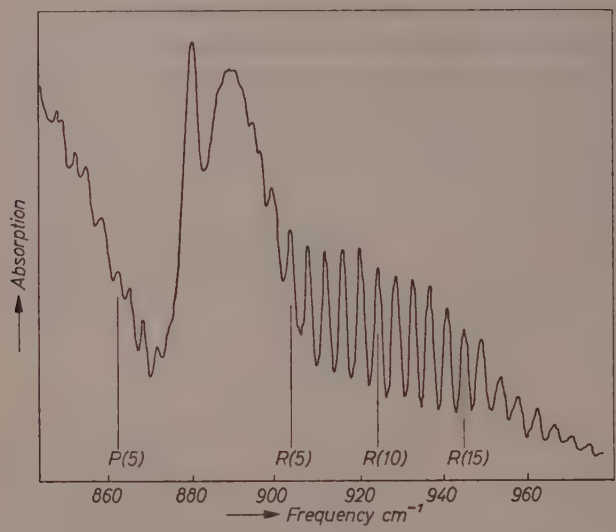


Fig. 6. ν_3 Fundamental of GeH_2D_2

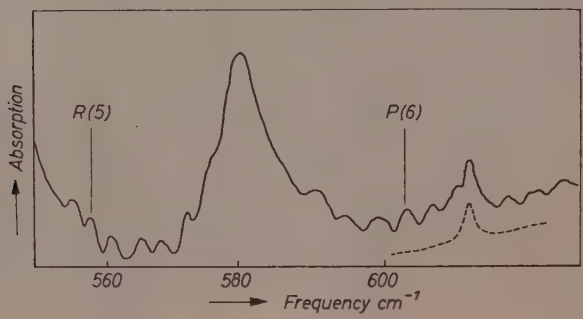


Fig. 7. ν_4 Fundamental Band of GeH_2D_2

closely to the calculated value of $2A = 4.32$ cm^{-1}. It appears that the spacing in the P-branch is much smaller. However, the data are unreliable because of interference from GeD_3H. This band is quite asymmetric with a broad maximum to the high frequency side of the sharp Q-branch. A similar situation obtains for the corresponding band of SiH_2D_2[15].

The weak band observed at 620 cm^{-1} in a sample of GeH_3D is assigned as $\nu_4(a_1)$ of GeH_2D_2. As is shown in Fig. 7, some fine structure was resolved. The average spacing was found to be about 3.6 cm^{-1} which is appreciably lower than that found for $\nu_3(a_1)$. However, the data are not as accurate and the fine structure more irregular than that found for ν_3.

Fig. 8 shows the P-branch of a band centered at 770 cm^{-1} which is $\nu_9(b_2)$ of GeH_2D_2. The rather regular structure has an average spacing of 3.36 cm^{-1}.

A Q-branch observed at 687 cm^{-1} belongs to $\nu_7(b_1)$. In addition there appears to be a weak band at 807 cm^{-1} which is close to the expected

Table 9. *Observed rotational structure for ν_3, ν_4, and ν_9 of GeH_2D_2*

J	ν_3		ν_4		ν_9
	R (J)	P (J)	R (J)	P (J)	P (J)
0			624.5		
1			28.0	619.0	
2			32.0	14.3	764.3
3	896.3	873.8	35.7	10.2	61.0
4	99.5	70.8	39.2	5.8	57.5
5	903.3	67.9	42.7	2.3	53.9
6	7.5	65.4	45.8	598.3	50.5
7	11.5	62.1		94.9	47.0
8	15.6	58.5		91.2	43.5
9	19.9	56.0		86.2	40.1
10	24.3	53.0		82.9	36.7
11	28.6	50.2		79.6	33.4
12	33.1	48.7		76.2	30.0
13	37.5	46.1		73.5	27.1
14	41.6	43.1		69.9	23.7
15	45.7	42.5		66.2	20.2
16	50.0	39.7		62.3	16.9
17	54.3	37.9		59.0	13.8
18	58.8	36.3		55.2	
19	63.2				
20	67.6				

position of the infrared inactive torsional mode, $\nu_5(a_2)$. It is difficult to establish its existence in a completely unambiguous manner as it is weak and falls in a region of strong absorption from both GeD_3H and $GeDH_3$. The presence of this band would demonstrate that Coriolis coupling is taking place between this mode and any of several other

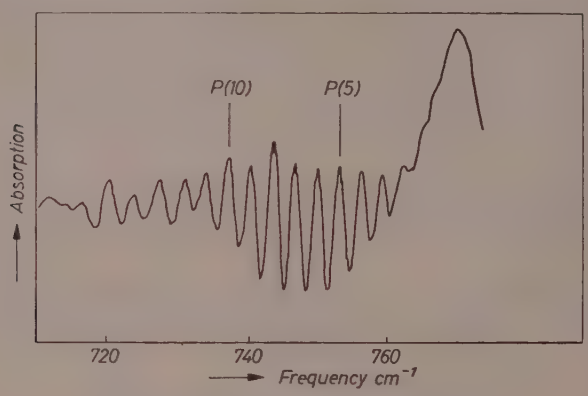


Fig. 8. ν_9 Fundamental Band of GeH_2D_2

modes which fall in this region. Such interaction can take place between the a_2 vibration and a_1, b_1 or b_2 modes. It may be mentioned that in SiH_2D_2[15] where a similar possibility exists an unaccounted for peak is observed at 840 cm^{-1} which is close to the frequency predicted for $\nu_5(a_2)$.

Discussion

A. Coriolis Coupling Coefficients

Coriolis coupling between vibration and rotation in symmetric top molecules causes a first-order splitting of the degenerate modes which results in the degenerate vibrations having different rotational band spacings. As was mentioned earlier, it is second-order Coriolis effect in spherical top molecules that causes the vibration ν_2 to become infrared active and accounts for the complexity of the rotational structure observed for ν_4. The Coriolis coupling coefficients are dependent upon the force field and geometry of the molecule as well as the masses of the constituent atoms. Thus, a knowledge of these coupling constants is useful in the determination of the molecular potential constants.

Recently[20] a method has been devised for the derivation of Coriolis coupling coefficients in a straightforward manner utilizing the s vectors introduced by WILSON[21].

A C^x matrix is defined in the following manner:

$$C^x_{ij} = e^x \cdot \sum_a \mu_a \vec{\mathbf{S}}_{ai} \times \vec{\mathbf{S}}_{aj} \; x = x, y, z. \tag{3}$$

where e^x is a unit vector in the x-direction and $\mathbf{S}_{ai}$ are the usual WILSON s-vectors. The C^x matrix is related to the ζ^x matrix by the transformation

$$L^{-1} C^x \tilde{L}^{-1} = \zeta^x. \tag{4}$$

The tilde indicates the transpose of the matrix and L^{-1} is defined by $Q = L^{-1} R$ where Q is the normal coordinate and R is the internal coordinate. Here we are interested in the coupling coefficients, ζ, which connect the components of the degenerate vibrations. It can be shown that all equations true for the ζ-matrix are also true for the sub-matrix connecting the degenerate components. When the molecule has only two degenerate vibrations of the same symmetry it is possible to obtain the elements of the ζ^x-matrix from the C^x-matrix without making the direct transformation. The following relations can be obtained and are useful for this purpose:

$$\tilde{L} G^{-1} C^x \tilde{L}^{-1} = \zeta^x \tag{5}$$

$$\tilde{L} F C^x \tilde{L}^{-1} = \Lambda \zeta^x, \tag{6}$$

where G^{-1} is the kinetic energy matrix, F is the force constant matrix, and Λ is a diagonal matrix whose elements are $\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2$. The traces of these equations yield two expressions relating the ζ' s to the potential constants, atomic masses, and geometry of the molecule. For GeX_4 the trace of Eq. (5) gives $\zeta_3 + \zeta_4 = 1/2$ and the trace of Eq. (6) gives

$$4/3\,\mu_{Ge} F_{44} + 2\left(\frac{\mu_x}{r} + \frac{8}{3r}\mu_{Ge}\right) F_{45} + \left(\frac{\mu_x}{r^2} + \frac{16}{3r^2}\mu_{Ge}\right) F_{55} = \lambda_3\zeta_3 + \lambda_4\zeta_4. \tag{7}$$

Combining these two results we find that

$$4/3\,\mu_{Ge} F_{44} + 2\left(\frac{\mu_x}{r} + \frac{8}{3r}\mu_{Ge}\right) F_{45} + \left(\frac{\mu_x}{r^2} + \frac{16}{3r^2}\mu_{Ge}\right) F_{55} - {}^1/_2\,\lambda_4 = \zeta_3(\lambda_3 - \lambda_4). \tag{8}$$

It is possible to approximate high frequencies by setting the other force constants equal to zero and a similar procedure is sometimes useful in the estimation of Coriolis coupling constants for these vibrations. To

[20] J. H. MEAL and S. R. POLO, J. chem. Physics 24 (1956) 1126.

[21] E. B. WILSON, Jr., J. chem. Physics 9 (1941) 76.

approximate ζ_3 we assume F_{45}, F_{55}, and ν_4 are negligible compared to F_{44} and ν_3. Eq. (8) simplifies to

$$\zeta_3\lambda_3 \cong 4/3\ \mu_{Ge}\, F_{44} \tag{9}$$

and in this approximation $\lambda_3 = F_{44}G_{44}$ and, thus

$$\zeta_3 \cong 4/3\,\frac{\mu_{Ge}}{G_{44}} = \frac{4\,m_x}{3\,m_{Ge}+4\,m_x}. \tag{10}$$

Although this general method works very well for the estimation of a high frequency mode, an important difference must be noted when the ζ is approximated. When the central atom is relatively large the coefficient of F_{44} is small compared to the coefficients of F_{45} and F_{55} and hence these play a major role in determining the value of ζ_3. Table 10

Table 10. *Comparison of the observed and approximated values for ζ_3 of some MX_4 compounds.*

Compound	Measured	Approximated
CH_4	.0556	.101
CD_4	.1465	.193
SiH_4	.0193	.046
SiD_4	.067	.088
GeH_4	—.042	.018
GeD_4	—.026	.036

compares the measured and approximated values of ζ_3 for the fourth group hydrides. It should be noted that this approximation cannot yield negative values of the Coriolis coupling coefficient.

For GeH_3D and $GeHD_3$ we seek ζ_4^z, ζ_5^z, and ζ_6^z, but Eq. (5) and (6) supply only two relations. Although it is possible in principle to obtain the third equation by a direct transformation of Eq. (4) using the L^{-1} matrix found from the normal coordinate treatment an easier approach for $GeHD_3$ is to use the measured value of ζ_5 as the third datum. When the numerical values of the F-matrix elements found in the next section are substituted into Eq. (5) and (6) it is found that $\zeta_4 = -0.021$ and $\zeta_6 = -0.042$. ζ_4 is very close to the value found for ζ_3 in GeD_4. This is not unexpected for approximately the same motions are taking place in a very similar force field. With this in mind the calculation for GeH_3D was made by assuming ζ_4 to be identical to ζ_3 of GeH_4. It is then calculated that $\zeta_5 = -0.280$ and $\zeta_6 = 0.688$.

B. Normal Coordinate Analysis

The potential constants for a most general valence type force field have been calculated by the procedure described by WILSON[21]. It is assumed that all of the deuterated germanes are tetrahedral and that the $Ge-H$ bond distance of 1.528 A is unchanged by deuteration. The G-matrix elements given in Table 11 have been constructed from symmetry coordinates which yield F-matrix elements that are the same for all the deuterated compounds. These elements for the GeX_4 molecule are:

$$\begin{array}{lll} a_1 & f_r + 3f_{rr} & \\ e & f_\alpha + f_{\alpha\alpha} - 2f'_{\alpha\alpha} & \\ f_2 & f_r - f_{rr} & 2(f_r - f'_{r\alpha}) \\ & & f_\alpha - f_{\alpha\alpha}. \end{array}$$

The primed elements denote interaction between coordinates with a common bond. The elements for GeX_3Y and GeX_2Y_2 may be found from these by use of the correlation chart

$$\begin{array}{ccccc} C_{3v} & & T_d & & C_{2v} \\ a_1 & \leftarrow & a_1 & \rightarrow & a_1 \\ e & \leftarrow & e & \rightarrow & a_1 \\ & & & \searrow & a_2 \\ a_1 & \leftarrow & f_2 & \rightarrow & a_1 \\ e & \swarrow & & \searrow & b_1 \\ & & & \searrow & b_2 \end{array}$$

R and r in the G-matrix elements are the $Ge-Y$ and $Ge-X$ bond stretching coordinates respectively, while α, β, and γ are the $X-Ge-X$, $X-Ge-Y$, and $Y-Ge-Y$ angle opening coordinates, respectively: $Ge-H = Ge-D = 1.528$ A. $\mu_{Ge} = 0.01378$, $\mu_D = 0.49634$, and $\mu_H = 0.99192$.

Several methods of solution were tried for the three F-matrix elements in the f_2 symmetry block of GeH_4 and GeD_4. When ν_3 and ν_4 of GeH_4 and ν_3 of GeD_4 were used the value obtained for the interaction constant, F_{45}, (0.495) seemed impossibly large. When ν_4 instead of ν_3 was used for GeD_4 imaginary constants resulted. If F_{45} was assumed to be zero the resultant constants predicted the frequencies of GeH_3D and $GeHD_3$ much better than the set using the above value for F_{45}. As there are two relations between the three force constants of the f_2 block it is

Table 11. *G-Matrix elements*

GeX_4				
a_1	μ_X			
e	$\frac{3\mu_X}{r^2}$			
f_2	$\mu_X + \frac{4}{3}\mu_{Ge}$	$\frac{8}{3}\mu_{Ge}$		
		$\frac{2}{r^2}\left[\mu_X + \frac{8}{3}\mu_{Ge}\right]$		
GeX_3Y				
	$\frac{3}{4}\mu_X + \frac{1}{4}\mu_Y$	$\frac{\sqrt{3}}{4}(\mu_Y - \mu_X)$	0	
a_1		$\frac{1}{4}\mu_X + \frac{3}{4}\mu_Y + \frac{4}{3}\mu_{Ge}$	$\frac{8}{3r}\mu_{Ge}$	
			$\frac{2\mu_X}{r^2} + \frac{16}{3r^2}\mu_{Ge}$	
e	$\mu_X + \frac{4}{3}\mu_{Ge}$	0	$\frac{8}{3r}\mu_{Ge}$	
		$\frac{3}{4r^2}(3\mu_X + \mu_Y)$	$\frac{3}{4r^2}(\mu_X - \mu_Y)$	
		$\frac{1}{r^2}\left(\frac{5}{4}\mu_X + \frac{3}{4}\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_{Ge}\right)$		
GeX_2Y_2				
	$\frac{1}{2}\mu_X + \frac{1}{2}\mu_Y$	$\frac{1}{2}(\mu_X - \mu_Y)$	0	0
a_1		$\frac{1}{2}\mu_X + \frac{1}{2}\mu_Y + \frac{4}{3}\mu_{Ge}$	$\frac{8}{3r}\mu_{Ge}$	0
			$\frac{1}{r^2}\left(\mu_X + \mu_Y + \frac{8}{3}\mu_{Ge}\right)$	$\frac{\sqrt{6}}{2r^2}(\mu_Y - \mu_X)$
				$\frac{1}{r^2}\left(\frac{3}{2}\mu_X + \frac{3}{2}\mu_Y\right)$
a_2	$\frac{1}{r}\left(\frac{1}{2}\mu_X + \frac{1}{2}\mu_Y\right)$			
b_1	$\mu_X + \frac{4}{3}\mu_{Ge}$		$\frac{8}{3r}\mu_{Ge}$	
			$\frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{2}\mu_X + \frac{3}{2}\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_{Ge}\right)$	
	$\mu_Y + \frac{4}{3}\mu_{Ge}$	$\frac{8}{3}\mu_{Ge}$		
b_2		$\frac{1}{r^2}\left(\frac{3}{2}\mu_X + \frac{1}{2}\mu_Y + \frac{16}{3}\mu_{Ge}\right)$		

possible to plot F_{45} as a function of F_{55}. If the vibrations were harmonic it would be possible to superimpose the curves thus obtained for GeH_4 and GeD_4. As expected, such curves are displaced from each other. Moreover, it is observed that F_{45} changes rapidly with changes in F_{55} in the region where F_{45} is small and, hence, in the light of the above calculations, most physically reasonable. It has been indicated in Eq. (7) that ζ_3 is a sensitive function of F_{45}. As this coupling constant has been determined for both GeH_4 and GeD_4 it was used to complete the evaluation of the potential constants. The values of the F-matrix elements thus obtained are listed in Table 12. As expected the largest discrepancies between these two sets occurs in F_{11} and F_{44} which are most seriously affected by anharmonicity. To make a partial correction of this anharmonicity these separate values for F_{11} and F_{44} were retained for the two compounds while the other F-matrix elements were averaged. It is to be noted that this difference in force constant has no significance. The final set of potential constants obtained for GeH_4 and

Table 12.
F-matrix elements for GeH_4 and GeD_4

	GeH_4*	GeD_4*
F_{11}	2.632	2.684
F_{22}	0.1715	0.1749
F_{44}	2.605	2.657
F_{45}	−0.0740	−0.0831
F_{55}	0.1943	0.1988

* millidynes / angstrom

Table 13.
Potential constants for germane

Constant	GeH_4*	GeD_4*
$f_r + 3f_{rr}$	2.632	2.684
$f_\alpha + f_{\alpha\alpha} - 2f'_{\alpha\alpha}$	0.1715	0.1715
$f_r - f_{rr}$	2.605	2.657
$\sqrt{2}\,(f_{r\alpha} - f'_{r\alpha})$	−0.0786	−0.0786
$f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$	0.1965	0.1965

* millidynes / angstrom

Table 14. *Comparison of the force constants for CH_4, SiH_4, and GeH_4.*

Constant	CH_4*	SiH_4*	GeH_4*
f_r	4.94	2.75	2.61
f_{rr}	.032	.030	.007
$f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}$	.119	.008	−.056
$f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$	.427	.228	.197
$f_\alpha + f_{\alpha\alpha} - 2f'_{\alpha\alpha}$	.444	.190	.175

* millidynes / angstrom

GeD_4 are given in Table 13 and those for CH_4, SiH_4 and GeH_4 are compared in Table 14. The observed and calculated frequencies for the deuterogermanes are contained in Table 8.

Acknowledgments

We wish to thank Dr. M. D. BANUS for samples of GeH_4 and GeD_4 used in this investigation and Dr. S. R. POLO for many helpful discussions.

Harvard University, Cambridge, Mass.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 49—61 (1956)

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffen bei hohen Drucken

Von

S. PETER und M. WEINERT

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. 4. 56)

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffgemischen vom mittleren Molgewicht 250 bzw. 340 wurde bei 106 und 200 °C und Drucken von 3 bis 1000 Kp/cm² mit Hilfe einer Mehrschichtenmethode gemessen.

Die Änderung des Diffusionskoeffizienten mit dem Druck folgt nicht dem bekannten Potenzgesetz. Die bei niederen Drucken relativ starke Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit wachsendem Druck wird zu höheren Drucken hin geringer. Bei 106 °C beträgt so die relative Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit im Bereich von 400 bis 900 Kp/cm² 14%, während im Bereich von 10 bis 400 Kp/cm² eine solche von 47 % eintritt. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ist in dem Kohlenwasserstoffgemisch mit dem kleineren Molgewicht größer als in dem mit dem größeren Molgewicht.

Meßmethodik

Die Messung von Diffusionskoeffizienten von Gasen in Flüssigkeiten bei hohen Drucken kann im Prinzip nach der von TAMMANN und JESSEN[1] angegebenen Methode erfolgen, wobei von einem bestimmten Zeitpunkt an in den Raum über die Flüssigkeit das zu untersuchende Gas gegeben und bei konstantem Gasdruck die gesamte in einem Zeitabschnitt in die Flüssigkeit eindringende Gasmenge gemessen wird. Doch hat dieses Verfahren den Nachteil, daß keine Möglichkeit zur direkten Kontrolle des Diffusionsprozesses besteht, was besonders störend ist, wenn dickwandige Gefäße aus Metall bei der Messung verwendet werden müssen. Dieser Mangel kann dadurch beseitigt werden, daß die Versuchsflüssigkeit in ein zylindrisches Gefäß gefüllt und nach Beendigung des Versuches in mehrere Schichten ein-

[1] G. TAMMANN und V. JESSEN, Z. anorg. allg. Chemie **179** (1929) 125.

geteilt wird. Aus der Konzentration der einzelnen Schichten an Gas kann der dazugehörige Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Bei Gültigkeit der Fickschen Gesetze müssen die aus den einzelnen Schichten ermittelten Diffusionskoeffzienten übereinstimmende Werte ergeben, so daß Störungen des Diffusionsprozesses durch Konvektion und dergl. sofort auffallen. Die für die Diffusionsmessungen in dieser Arbeit verwendete Methode stellt somit im wesentlichen eine Kombination der von Tammann beschriebenen Methode mit der von Graham[2] und später von Oeholm[3] verbesserten Mehrschichtenmethode für gelöste feste Stoffe in Flüssigkeiten dar, wobei vorausgesetzt wird, daß die Gaskonzentration in der Grenzschicht der Flüssigkeitsoberfläche während des Diffusionsvorganges konstant und gleich der Sättigungskonzentration ist.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt am zweckmäßigsten analog dem von Stefan[4] angegebenen Verfahren mit Hilfe einer Tabelle der numerischen Lösungen der als 2. Ficksches Gesetz bekannten Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

mit c = Konzentration des diffundierenden Stoffes
t = Zeit
D = Diffusionskoeffizient
x = Wegkoordinate.

Aus analytischen Gründen wird man den Diffusionsprozeß lange vor einem Konzentrationsausgleich zwischen den Schichten abbrechen, so daß sich nach Stefan zur Lösung der Aufgabe ein Ansatz nach der Methode der Quellpunkte in Verbindung mit dem Reflexionsverfahren empfiehlt.

Bekanntlich lautet die Konzentrationsgleichung für die Randbedingungen

$$c = 0 \quad \text{für } t = 0 \quad \text{und } x > 0$$
$$c = c_0 \quad \text{für } t > 0 \quad \text{und } x = 0$$

[2] Th. Graham, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **140** 1 (1850) 905; **141** (1851) 483, Liebigs Ann. Chem. **77** (1851) 56, 129; **80** (1851) 197.

[3] L. W. Oeholm, Z. physik. Chem. **50** (1905) 309. — Meddelanden K. Vetenskapsakademicus Nobelinst. **2**, Nr. 23, 24 und 26. (1913)

[4] I. Stefan, Wiener Ber. II **79** (1879) 161; vgl. auch W. Kawalki, Ann. Physik (3) **52** (1894) 166.

mit c_0 = Konzentration des diffundierenden Stoffes an der Oberfläche der Diffusionssäule

$$c = c_0 \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi \right\} = c_0 \left\{ 1 - \underset{0}{G}^{\eta} \right\}$$

mit $\eta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ und G = Gausssches Fehlerintegral[5]. Der Mittelwert der Konzentration τ für eine bestimmte Schicht einer in Diffusionsrichtung unbegrenzten Diffusionssäule ergibt sich daraus zu

$$\bar{c} = \frac{c_0}{\eta_2 - \eta_1} \left\{ \int_0^{\eta_2} \left(1 - \underset{0}{G}^{\eta} \right) d\eta - \int_0^{\eta_1} \left(1 - \underset{0}{G}^{\eta} \right) d\eta \right\},$$

wobei η_1 und η_2 die Werte von $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ an den Grenzflächen der Schicht normal zur Diffusionsrichtung bedeuten. Nach Ausführung der Integration wird die Beziehung

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = 1 + \frac{\eta_1}{\eta_2 - \eta_1} \cdot \underset{0}{G}^{\eta_1} - \frac{\eta_2}{\eta_2 - \eta_1} \underset{0}{G}^{\eta_2} + \frac{1}{2(\eta_2 - \eta_1)} \left\{ \underset{0}{\Phi}^{\eta_1} - \underset{0}{\Phi}^{\eta_2} \right\}$$

mit $\Phi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta^2}$ erhalten.

Für eine aus 4 Schichten der Höhe h bestehende Diffusionssäule werden damit unter Anwendung des Reflexionsverfahrens die in Tabelle 1 zusammengefaßten numerischen Lösungen des 2. Fickschen Gesetzes erhalten.

Die Werte für das Verhältnis von mittlerer Konzentration je Schicht zur Konzentration an der Oberfläche der Diffusionssäule beziehen sich auf eine Konzentration an der Oberfläche von 10 000 Einheiten.

Substanzen

Als Diffusionsmittel dienten ein Paraffingatsch der Fischer-Tropsch-Synthese vom mittleren Molgewicht 340, ein durch Erhitzen mit $AlCl_3$ isomerisiertes Paraffingatsch sowie ein Kohlenwasserstoffgemisch, das zum größten Teil aus n-Hexadekan bestand. Das Mol-

[5] Vgl. z. B. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktionen in festen Stoffen. Leipzig und Dresden 1937. – Ph. Frank und R. v. Mises, Differential- und Integralgleichungen der Physik, Braunschweig 1935. Bd. II, S. 554.

Tabelle 1

$\eta^2 = \frac{(h/2)^2}{Dt}$	$\bar{c}/c_0$			
	I	II	III	IV
0,2500	7291	2988	833	168
2401	7341	3081	894	195
2304	7392	3176	959	225
2209	7443	3274	1030	257
2116	7493	3376	1104	293
2025	7544	3479	1181	334
1936	7595	3584	1264	380
1849	7646	3691	1352	431
1764	7698	3801	1445	489
1681	7750	3913	1545	554
1600	7802	4027	1650	625
1521	7855	4143	1762	705
1444	7907	4263	1879	796
1369	7960	4385	2004	898
1296	8013	4510	2137	1011
1225	8066	4638	2278	1136
1156	8120	4770	2428	1275
1089	8175	4907	2585	1429
1024	8232	5047	2751	1599
0961	8288	5190	2931	1784
0900	8344	5338	3128	1987

gewicht des Gatsches wurde durch Messung der Siedepunktserhöhung seiner benzolischen Lösungen ermittelt. Das Molgewicht des anderen Kohlenwasserstoffs wurde durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung seiner Lösung in Benzol bestimmt. Das Paraffingatsch destillierte bei einem Druck von 13 mm *Hg* im Temperaturbereich von 190 bis 260°C über; seine Viskosität betrug bei 100°C 1,829, bei 150°C 0,995 cPoise unter Atmosphärendruck. Der Kürze halber sei das überwiegend aus *n*-Hexadekan bestehende Kohlenwasserstoffgemisch im folgenden als C_{18} bezeichnet. Als diffundierendes Gas wurde Elektrolyt-Wasserstoff verwendet, der als Verunreinigung 0,4 % Stickstoff, 0,1 % Sauerstoff und maximal 0,18 mg H_2O pro m^3 enthielt.

Apparatur

Für die Versuche wurde eine Druckkammer aus Edelstahl verwendet, deren Aufbau an anderer Stelle[6] gelegentlich einer Mitteilung

[6] S. Peter und M. Weinert, Z. physik. Chem. Neue Folge 5 (1955) 114.

über Löslichkeitsversuche näher beschrieben wurde. Zur Vermeidung von Konvektion wurde der Temperierung der Apparatur besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die gesamte Versuchsanordnung war in einem Raum aufgestellt, dessen Temperatur mit Hilfe einer Regelvorrichtung auf 0,5°C konstant gehalten werden konnte. Die elektrische Heizung der Apparatur wurde von einem empfindlichen Kontaktthermometer gesteuert, so daß die Temperaturschwankungen in der Druckkammer innerhalb einer Schaltperiode kleiner als 0,01°C waren. Die beobachtete langfristige Temperaturschwankung innerhalb eines Tages betrug maximal 0,2°C.

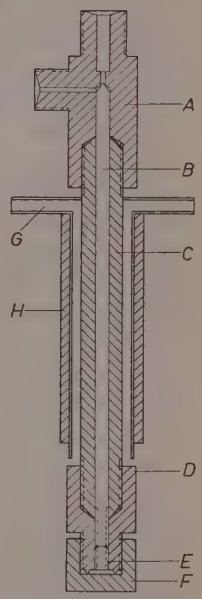


Abb. 1. Schematische Darstellung des thermischen Regulierventils

In die Druckkammer war ein zylindrisches Gefäß von 25 mm lichtem Durchmesser und 240 mm Länge eingebaut, das zur Aufnahme des Diffusionsmittels diente und in seiner oberen Hälfte eine Bohrung von 6 mm Durchmesser als Gaseinlaß besaß. Vom unteren Ende des Gefäßes führte eine Kapillare von 0,3 mm lichtem Durchmesser durch den Boden der Druckkammer hindurch zu einem Entspannungsventil mit kleinem inneren Volumen. Der kleine Kapillarquerschnitt sowie das kleine Volumen des Ventils sollte beim Abzapfen der einzelnen Schichten der Diffusionssäule ein Vermischen derselben in der Leitung verhindern. Vom Entspannungsventil aus führte eine Kapillare von 1 mm lichtem Durchmesser zur Analysenapparatur, in der das Gas-Kohlenwasserstoff-Gemisch getrennt wurde. Nach der Entspannung konnten die Leitungen etwas weiter sein, weil durch die dabei erfolgte teilweise Entgasung das Gesamtvolumen des Kohlenwasserstoff-Gas-Gemisches wesentlich größer als vorher war.

Bei tieferen Drucken, bei denen die Viskosität der als Diffusionsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffe im untersuchten Temperaturbereich relativ gering ist, bestand die Gefahr, daß durch Erschütterungen Konvektion in der Diffusionssäule hervorgerufen werden könnte. Um die Möglichkeit einer solchen Störung der Messung auszuschalten, wurde bei Versuchen, die bei Drucken unter 400 Kp/cm² ausgeführt

wurden, ein Wärmeausdehnungsventil verwendet, das erschütterungsfrei geöffnet und geschlossen werden konnte.

Das Ventil ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Es besteht aus einem Ventilkörper *A* aus gewöhnlichem Stahl und einem Stab *B* aus Invarstahl, der sich in einem Rohr *C* befindet. Das Verschraubungsstück *D* mit der Kontermutter *E* verbindet den Stab fest mit dem Rohr. Die Überwurfmutter *F* dichtet das Ventil am unteren Ende ab. Das Rohr *C* des Ventils ist mit einer Heizwicklung *H* und einer Kühlvorrichtung *G* versehen, mit deren Hilfe Öffnen und Schließen des Ventils vorgenommen wird. Bei Erwärmung des Rohres *C* durch die elektrische Heizung *H* hebt sich die Spitze des Invarstahles von ihrem Sitz ab und gibt die Ventilöffnung frei.

Das Öffnen des Ventils dauerte etwa 1 Minute, während das Schließen desselben nur wenige Sekunden in Anspruch nahm. Für Versuche bei Drucken über 400 Kp/cm^2 wurde ein Ventil mit Schnekkenradantrieb benutzt. Da unter diesen Bedingungen die verwendeten Diffusionsmittel größere Viskosität besaßen und infolge der größeren gelösten Wasserstoffmenge in der Diffusionssäule ein stärkeres Dichtegefälle entstand[7], konnten kleinere Erschütterungen beim Öffnen und Schließen des Ventils in Kauf genommen werden.

Bei der Messung wurde das zylindrische Gefäß im Druckrohr mit einer bestimmten Menge des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs durch die an seinem Boden befindliche Kapillare gefüllt. Anschließend wurde komprimierter Wasserstoff über die Kapillare am oberen Ende der Druckkammer zugegeben. Nachdem der Wasserstoff einige Stunden lang in die Diffusionssäule hineindiffundiert war, wurden die einzelnen Schichten durch die Kapillare am Boden des Gefäßes abgezapft.

Der Diffusionssäule wurde, um die Gefahr einer Konvektion möglichst gering zu machen, ein leichtes Temperaturgefälle in der Weise gegeben, daß die höhere Temperatur in der oberen Schicht herrschte. Die Temperatur an der Oberfläche der Diffusionssäule war bei den Versuchen stets um 1 bis 2°C höher als am Boden. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten wurden jeweils auf den Mittelwert der Temperatur in der Diffusionssäule bezogen. Von den vier Schichten der Diffusionssäule wurden nur die unteren 3 in je ein gesondertes Kölbchen der an anderer Stelle beschriebenen Analysenapparatur[6] abgefüllt und untersucht. Beim Abzapfen der letzten Schicht bestand

[7] Mit zunehmender Wasserstoffkonzentration nahm die Dichte des Kohlenwasserstoff-Wasserstoff-Gemisches ab, wie später noch ausgeführt wird.

nämlich die Gefahr, daß gegen Ende des Abzapfvorganges Gas aus der Druckkammer ausbrechen könnte, und die aus Glas angefertigte Analysenapparatur dabei Schaden erleiden würde. Die oberste Schicht wurde zur Kontrolle der Gesamthöhe der Diffusionssäule in ein Kölbchen, das mit der freien Luft in Verbindung stand, geleitet und gewogen. Diffusionsmessungen, bei denen die Menge der obersten Schicht um mehr als 2 % von ihrem Sollwert abwich, wurden verworfen.

Die Abzapfzeit wurde relativ zur Dauer des Diffusionsversuches so gering gehalten, daß die Auswertung der Meßergebnisse mit Hilfe der Diffusionstabelle, die unter der Annahme gleichzeitiger Unterbrechung des Diffusionsprozesses für alle Schichten berechnet wurde, keinen Fehler verursachte.

Aus der Dichte der Kohlenwasserstoffe unter den Versuchsbedingungen, der abgefüllten Menge und den Abmessungen des Diffusionsgefäßes wurde jeweils die Höhe der einzelnen Schichten berechnet. Da die Schichthöhe mit dem Quadrat in die Lösung der als zweites Ficksches Gesetz bekannten Differentialgleichung für den Diffusionsprozeß eingeht, muß ihrer Ermittlung größere Aufmerksamkeit geschenkt werden. So war es erforderlich, die Dichte der untersuchten Kohlenwasserstoffe als Funktion von Druck und Temperatur kennen zu lernen.

Zunächst wurde dazu bei Atmosphärendruck die Dichte der untersuchten Diffusionsmittel im interessierenden Temperaturbereich mit Hilfe eines Pyknometers aus Glas bestimmt. Außerdem wurde die Kompressibilität des Paraffingatsches bei 91,3 °C gemessen[8]. Die relativen Volumänderungen der untersuchten Kohlenwasserstoffe bei höheren Temperaturen und Drucken wurden aus Literaturwerten durch Interpolation ermittelt.

Die relativen Volumenabnahmen der homologen gesättigten Kohlenwasserstoffe von Hexan bis Dekan, die Bridgman[9] im Bereich von 1000 bis 10 000 Kp/cm² und 0 bis 100 °C bestimmt hat, können als Funktion von $a \ln (1 + bp)$ bei geeigneter Wahl der Konstanten a und b als Geraden dargestellt werden, wodurch eine Extrapolation der gemessenen Daten nach höheren und niedrigeren Drucken erleich-

---

[8] Die Dichtemessungen wurden im Institut f. Erdölforschung an der Techn. Hochschule Hannover ausgeführt. Dem Leiter des Institutes Herrn Prof. Schultze sowie insbesondere Herrn Dr. Kuss, der die Messungen ausführte, danken wir für ihr freundliches Entgegenkommen.

[9] P. W. Bridgman, The Physics of High Pressure, London 1949.

tert wird. Dabei gelingt die geradlinige Darstellung der Meßergebnisse der untersuchten Kohlenwasserstoffe mit dem gleichen Wert für die Konstante a von 0,1, während die Konstante b für jeden Kohlenwasserstoff einen anderen Wert annimmt. Demnach ist es ausreichend, die relative Volumenabnahme für einen Druck zu kennen, um die relative Volumenabnahme eines Kohlenwasserstoffs als Funktion des Druckes zu ermitteln.

Die Interpolationsformel $\Delta V/V = a \ln (1 + bp)$ kann auch bei höheren Temperaturen bis etwa 300°C verwendet werden, wie eine entsprechende graphische Darstellung der Dichtemessungen an Paraffin von BARUS[10] sowie der sehr sorgfältigen Dichtemessungen von REAMER, SAGE und LACEY[11] an Gemischen von Butan und Dekan zeigt. Die Untersuchungen an Butan-Dekan-Gemischen erstrecken sich auch auf Drucke unter 1000 Kp/cm², so daß gegen eine Anwendung der Interpolationsformel im gesamten Druckbereich von 1 bis 10 000 Kp/cm² keine Bedenken bestehen.

Die von BARUS und von BRIDGMAN gemessenen Volumenabnahmen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe ergeben für einen bestimmten Druck bei graphischer Darstellung als Funktion der Temperatur eine nach der Kettenlänge geordnete Kurvenschar. Trägt man nun den entsprechenden Wert für das bei 91,3°C untersuchte Paraffingatsch in dieses Diagramm ein, so läßt sich die Kompreßsibilitäts-Temperaturfunktion des Gatsches leicht konstruieren. Die Kurve für die relative Volumenabnahme des C_{18} muß in dem engen Bereich zwischen der des Dekans und der des Paraffins liegen, so daß seine Kompreßsibilität aus dem Diagramm entnommen werden kann. Aus den nach diesem Verfahren für 1000 Kp/cm² erhaltenen relativen Volumenabnahmen wurden für die einzelnen Versuchstemperaturen die Konstanten b der Interpolationsformel für die untersuchten Kohlenwasserstoffe ermittelt.

Die mit Hilfe der so gewonnenen Interpolationsformeln errechneten Werte für die relativen Volumenabnahmen dürften beim Paraffingatsch bis auf 4 %, beim C_{18} bis auf 8 % sicher sein. Im untersuchten Druck- und Temperaturbereich betrug die Volumenänderung relativ zum Volumen bei 1 atm. maximal 12 %, so daß der Fehler der ermittelten Dichte unter den ungünstigsten Bedingungen etwa 1 % ausmachte.

---

[10] BARUS (2) Sill. Journ. (3) **39** (1890) 478.

[11] H. N. REAMER, B. H. SAGE und W. N. LACEY, Ind. Engng. Chem. **38** (1946) 986.

Schließlich muß noch die Änderung des Volumens der Kohlenwasserstoffe mit der Menge des gelösten Wasserstoffs diskutiert werden. Um einen Anhalt über die Größe des Effektes zu erhalten, wurden Dichtemessungen an mit Wasserstoff gesättigtem Paraffingatsch bei 270°C vorgenommen. Das Diffusionsgefäß wurde dazu in horizontaler Lage in der Druckkammer mit Gatsch gefüllt und durch Schütteln mit Wasserstoff gesättigt. Danach wurde das Gefäß senkrecht gestellt, wobei durch eine seitliche Bohrung an dem zylindrischen Gefäß der Kohlenwasserstoff bis zu einem bestimmten Restvolumen ausfloß. Der im Gefäß verbliebene Kohlenwasserstoff wurde abgezapft und gewogen.

Tabelle 2. *Die Dichte von reinem und mit Wasserstoff gesättigtem Paraffingatsch als Funktion des Druckes bei 270° C*

Druck in Kp/cm²	Dichte des reinen Gatsches in g/cm³	Dichte des mit Wasserstoff gesättigten Gatsches in g/cm³
1	0,627	0,627
100	0,641	0,626 0,619 } 0,623
955	0,704	0,614 0,624 } 0,619

Die Ergebnisse der Dichtebestimmungen sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. Sie zeigen, daß mit der Auflösung des Wasserstoffs eine merkliche Volumenzunahme des Gatsches verbunden ist. Diese Volumenzunahme stabilisiert zwar die Diffusionssäule, verursacht jedoch andererseits einen Stofftransport in einem dem Diffusionsstrom entgegengesetzten Sinn, was auch mit einer Zunahme der Höhe der Diffusionssäule beschrieben werden kann. Die durch diesen Effekt bewirkte Abweichung der Versuchsbedingungen von den Voraussetzungen, unter denen die Diffusionstabelle berechnet wurde, ist jedoch bei der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs praktisch zu vernachlässigen, zumal ja die Diffusionsversuche bei wesentlich tieferen Temperaturen als 270° C, bei denen die Löslichkeit des Wasserstoffs viel geringer ist, vorgenommen wurden. Unter den ungünstigsten Bedingungen, einem Druck von 1000 Kp/cm² und einer Temperatur von 200° C, ist der Fehler, der durch die Vernachlässigung des durch die Volumenänderung be-

wirkten Stofftransportes entsteht, nach vorsichtiger Schätzung kleiner als 5 % bei einer Meßgenauigkeit von 10 %[12].

Eine eingehendere rechnerische Behandlung des Einflusses der Dichteänderung während des Versuches erübrigte sich demnach, weil die dadurch verursachten Fehler innerhalb der Meßgenauigkeit lagen. Das wird auch durch die Beobachtung bestätigt, daß die für die verschiedenen Schichten ermittelten Diffusionskoeffizienten innerhalb der Meßgenauigkeit miteinander übereinstimmen.

Meßergebnisse

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs bei 106 und 200°C und Drucken von 5 bis 1000 Kp/cm² in Paraffingatsch, isomerisiertem Paraffingatsch und C_{18} sind in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben. In der Tabelle 3 sind die für die einzelnen Schichten ermittelten Diffusionskonstanten mit aufgeführt, um einen Überblick über die Leistungsfähigkeit der Meßmethode zu geben. Innerhalb der Fehlergrenzen von 10 % haben die für die einzelnen Schichten gemessenen Diffusionskoeffizienten gleiche Werte und lassen keinen Gang mit der Schicht erkennen.

Tabelle 3. *Diffusionskoeffizient von H_2 in Paraffingatsch bei 109° C*

P in Kp/cm²	D in cm²/Tag in den Schichten			$\bar{D}$ in cm²/Tag
	IV	III	II	
10,0	17,5	16,7	21,1	21,5 ± 1,7
	22,9	23,1	27,6	
21,0	16,3	17,7	21,2	
	19,0	16,2	20,9	18,8 ± 0,7
	21,2	17,7	18,7	
40,0	16,3	15,9	15,5	16,7 ± 0,6
	19,6	16,0	16,8	
81,0	15,7	15,3	14,2	15,1 ± 0,5
112	15,6	14,9	15,1	15,2 ± 0,2
150	17,0	14,4	14,7	14,8 ± 0,5
	14,0	15,0	13,5	
410	—	11,2	—	11,2
700	9,6	9,4	10,4	9,8 ± 0,3
970	9,7	9,3	9,8	9,6 ± 0,2

[12] Eine ausführlichere Diskussion des Effektes geben H. H. REAMER, J. B. OPFELL und B. H. SAGE in ihrer Arbeit über die Diffusion des Methans in flüssigen Methan-Dekan-Gemischen. H. H. REAMER, J. B. OPFELL und B. H. SAGE, Ind. Engng. Chem. 48 (1956) 275.

Im Gegensatz dazu wurden bei 295°C mit Paraffingatsch als Diffusionsmittel Diffusionskoeffizienten erhalten, die für die unteren Schichten der Diffusionssäule um ca. 50 % höhere Werte als für die oberen Schichten besitzen. Die Ursache dieses Effektes konnte nicht sicher geklärt werden, obwohl verschiedene Möglichkeiten daraufhin eingehend untersucht wurden. Deswegen werden die Meßdaten nicht weiter angeführt. Konvektion infolge mechanischer Störungen konnte

Tabelle 4. *Diffusionskoeffizient von H_2 in Paraffingatsch bei 200° C*

P in Kp/cm²	$\overline{D}$ in cm²/Tag
3,0	60,0 ± 4,1
5,0	54,6 ± 2,2
7,0	50,9 ± 3,3
11,0	50,4 ± 2,2
21,0	49,8 ± 1,5
41,0	47,9 ± 1,9
50,0	49,9 ± 4,1
81,0	45,8 ± 1,4
102	43,2 ± 2,2
120	40,6 ± 1,4
124	39,7 ± 2,6
127	41,3 ± 2,2
140	43,7 ± 2,1
149	41,1
994	22,0 ± 2,3

Diffusionskoeffizient von H_2 in isomerisiertem Gatsch bei 160° C

P 703 Kp/cm² $\overline{D} = 10{,}7 \pm 0{,}3$ cm²/Tag

Diffusionskoeffizient von H_2 in einem Kohlenwasserstoff vom mittleren Molgewicht 250

bei 106° C		bei 200° C	
P in Kp/cm²	$\overline{D}$ in cm²/Tag	P in Kp/cm²	$\overline{D}$ in cm²/Tag
2,08	45,6 ± 4,9	3,03	60 ± 11
10,0	23,8 ± 0,3	8,03	59,6 ± 2,3
39,0	21,8 ± 0,2	41,0	49,9 ± 2,5
52,3	20,1 ± 0,3	60,0	45,4 ± 0,6
100	20,5 ± 0,4	97,3	47,8 ± 2,2
400	16,5 ± 0,4	113	52,1 ± 2,4
695	12,8 ± 0,3		

mit einiger Sicherheit als Ursache ausgeschlossen werden. Ferner machen es Diffusionsversuche mit vorgesättigtem Diffusionsmittel sehr unwahrscheinlich, daß eine Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten den beobachteten Gang hervorgerufen hat. Vermutlich ist das Versagen der Meßmethode bei so hohen Temperaturen darauf zurückzuführen, daß sich das Gatsch unter Bildung von Wasserstoff verändert.

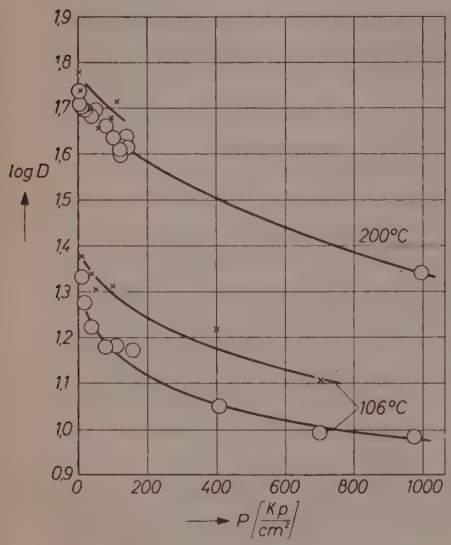


Abb. 2. Der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffgemischen des mittleren Molgewichtes 250 und 340 bei 106 und 200°C. o Wasserstoff in Kohlenwasserstoffgemisch vom mittleren Molgewicht 340 (Gatsch); × Wasserstoff in Kohlenwasserstoffgemisch vom mittleren Molgewicht 250

In der graphischen Darstellung Abb. 2 wurde der Logarithmus der Diffusionskonstanten gegen den Druck aufgetragen. Nach der bekannten Beziehung $D = D_0 \exp(-\alpha P)$ — mit D_0 und α als Konstanten — sollte in dieser Darstellungsweise eine Gerade erhalten werden. Die Meßwerte weichen jedoch von der Geraden ab; besonders bei geringeren Drucken zeigt die erhaltene Kurve eine stärkere Krümmung.

In Abb. 3 sind die gemessenen Diffusionskonstanten als Funktion des Druckes aufgetragen. Nach anfänglich relativ starker Abnahme der Diffusionskonstanten mit wachsendem Druck wird ihre Druckabhängigkeit zu höheren Drucken hin geringer. Im Druckbereich von 400 bis 1000 Kp/cm² tritt bei 106°C nur noch eine geringfügige Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit ein.

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs im Gatsch nimmt bei 106° C bei einer Druckerhöhung von 40 auf 250 Kp/cm² um 26% ab. Reamer, Duffey und Sage[13] fanden demgegenüber für Methan in einem Kohlenwasserstoff (White Oil) ähnlicher Eigenschaften (etwa

[13] H. H. Reamer, C. H. Duffey und B. H. Sage, Ind. Engng. Chem. 48 (1956) 285.

gleiches mittleres Molgewicht; Viskosität des Öles bei 99°C 3,9 cSt; Viskosität des Gatsches bei 100°C 2,5 cSt) bei 104,5°C eine Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit im gleichen Druckintervall von 7%. Ferner verläuft die Änderung der Diffusionskonstanten des Methans dem Druck proportional.

Da sich die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs sowohl als die des Methans mit dem Molgewicht des Diffusionsmittels bei höheren Molgewichten relativ wenig ändert, liegt die Vermutung nahe, daß der Diffusionsvorgang des Wasserstoffs bei niederen Drucken anderer Natur als der des Methans ist. Möglicherweise handelt es sich hierbei um die Wirkung von Stellen geringerer Packungsdichte (Löcher im Sinne der Löchertheorie der Flüssigkeiten).

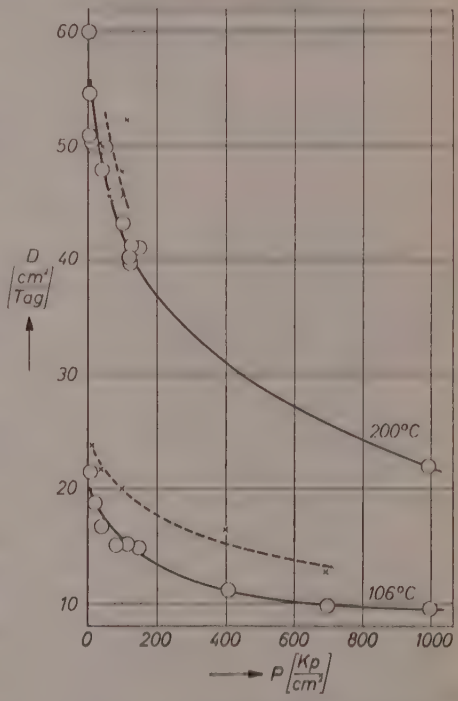


Abb. 3. Der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffs als Funktion des Druckes. o H_2 in Gatsch (Molgewicht 340); × H_2 in Kohlenwasserstoffgemisch vom mittleren Molgewicht 250

Herrn Prof. Braune sind die Verfasser für sein stets förderndes Interesse an der Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet. Der Rheinpreußen A. G. für Bergbau und Chemie danken wir für die leihweise Überlassung eines Kompressors. Der eine von uns (M. W.) ist der Rheinpreußen A.G. für die freundliche Gewährung eines Stipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der TH Hannover.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 62—73 (1956)

Theorie der Absorptionsspektren komplexer Vanadin(III)-verbindungen mit trigonaler Symmetrie

Von

HERMANN HARTMANN, CLAUDIO FURLANI und ALEX BÜRGER

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 14. 5. 56)

Mit Hilfe des elektrostatischen Modells der Komplexionen wird das Termsystem des V^{3+}-Ions in einem elektrischen Feld der Symmetrie D_{3d} berechnet, und die Ergebnisse werden zur Erklärung der beobachteten Absorptionsspektren der Vanadin-Oxalato- und -Malonato-Komplexe angewendet. Es wird gezeigt, daß die Struktur dieser Komplexe wesentlich oktaedrisch ist.

Das Absorptionsspektrum wäßriger Lösungen der Vanadin-Oxalato- und -Malonato-Komplexe $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$ und $[V(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$ * unterscheidet sich nicht wesentlich von dem Spektrum anderer elektrostatischer Komplexe des dreiwertigen Vanadins; es zeigt nämlich im sichtbaren Teil des Spektrums zwei Absorptionsbanden, und im UV-Gebiet kann man den Anstieg einer intensiveren Bande beobachten, die der Absorption der Oxalato- bzw. Malonato-Ionen entspricht. Das bestätigt die Annahme, daß die Elektronensysteme des Zentralions und der Liganden als praktisch voneinander getrennte Systeme angesehen werden können, und daß ihre Wechselwirkung wesentlich elektrostatischer Natur ist. Es ist also möglich, die Absorption des Zentralions theoretisch vorherzusagen, wenn man das Termsystem des V^{+++}-Ions bestimmt, das sich in dem durch die Ladungen der Liganden-Ionen induzierten Feld befindet.

Im Trioxalatovanadat(III)-Ion befinden sich die sechs negativen Ladungen der Sauerstoffatome der Liganden in der Nähe der Spitzen eines Oktaeders, in dessen Zentrum das Vanadin-Ion liegt. In erster Näherung besitzt also auch das elektrostatische Feld die Symmetrie der Oktaeder-Gruppe, und man muß erwarten, daß das Termsystem

* Ein ausführlicher Bericht über diese experimentellen Messungen wird später erscheinen.

des V^{3+}-Ions in diesem Komplex von dem eines Ions in einem streng oktaedrischen Komplex nicht sehr verschieden ist. Eine genauere Betrachtung der sterischen Verhältnisse zeigt aber, daß die Schwerpunkte der Sauerstoffladungen etwas von den Spitzen des Oktaeders entfernt sein können; die Abweichung von der Oktaederstruktur kann man anschaulich durch einen Winkel β beschreiben (siehe Abb. 1). Bei $\beta \neq 0$ ist die Symmetrie des Gebildes nicht mehr O_h, sondern nur mehr D_{3d} $(= D_3 \times i)$, und darum haben wir die Änderungen des Termsystems des freien V^{3+}-Ions in einem Feld der Symmetrie D_{3d} untersucht, und wir haben sie als Funktionen des Parameters β betrachtet.

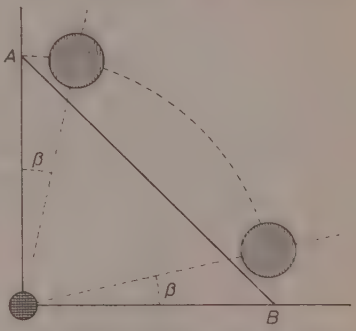


Abb. 1. Schema der geometrischen Konfiguration des Ions $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$. Die großen Kreise stellen die negativen Sauerstoffatome eines Oxalations dar, der kleine das V^{3+}-Ion. $\overline{AB}$ = Kante des Oktaeders

Die Symmetriegruppe D_3 umfaßt 6 Symmetrieoperationen: E, $3C'_2$, $2C_3$. Unter diesen Operationen transformieren sich die reellen d-Eigenfunktionen nach folgender Tabelle:

Eigenf.[1]	E	C_3	C'_2
$I \simeq z^2$	I	I	I
$II \simeq (x^2 - y^2)$	II	$-1/2\, II + \sqrt{3}/2\, III$	II
$III \simeq 2xy$	III	$-\sqrt{3}/2\, II - 1/2\, III$	$-III$
$IV \simeq xz$	IV	$-1/2\, IV - \sqrt{3}/2\, V$	$-IV$
$V \simeq yz$	V	$\sqrt{3}/2\, IV - 1/2\, V$	V

(Für die Bestimmung dieser Transformationseigenschaften ist es zweckmäßig, die z-Achse mit der C_3-Achse zusammenfallen zu lassen.)

Man erkennt sofort, daß I zu der irreduziblen Darstellung A_1 der D_3-Gruppe gehört, und daß die beiden Paare (II, III) und (IV, V) zweimal die irreduzible Darstellung E induzieren.

Auf analoge Weise kann man die Symmetrieeigenschaften (und damit die Zuordnung zu den irreduziblen Darstellungen der Gruppe

[1] Wegen der Definitionen der Eigenfunktionen siehe: F. E. Ilse und H. Hartmann, Z. physik. Chem. **197** (1951) 239.

Term	Einelektroneigenf. nach BETHE[2]	Zweielektroneneigenf.	Zweielektroneneigenf. als SLATER-Determinanten	Symbol	Darst. d. Gruppe D_{3d}
^3F	$\sqrt{\frac{7}{2}}\left(\frac{5}{2}\cos^3\vartheta - \frac{3}{2}\cos\vartheta\right) \simeq z^3$	$\psi(1310)$	$-\sqrt{\frac{4}{5}}\,(\mathrm{IV\,V}) + \sqrt{\frac{1}{5}}\,(\mathrm{II\,III})$	f_1	A_{2g}
	$\sqrt{\frac{35}{32}}\sin^3\vartheta\cos 3\varphi \simeq (x^3 - 3xy^2)$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\,\{-\psi(1313) + \psi(131-3)\}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\,\{(\mathrm{III\,IV}) + (\mathrm{II\,V})\}$	f_2	A_{1g}
	$\sqrt{\frac{35}{32}}\sin^3\vartheta\sin 3\varphi \simeq (3x^2y - y^3)$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}}\,\{-\psi(1313) - \psi(131-3)\}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\,\{(\mathrm{II\,IV}) - (\mathrm{III\,V})\}$	f_3	A_{2g}
	$\sqrt{\frac{21}{32}}\,(5\cos^2\vartheta - 1)\sin\vartheta\cos\varphi \simeq x(5z^2 - 1)$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\,\{-\psi(1311) + \psi(131-1)\}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}\,(\mathrm{I\,IV}) + \sqrt{\frac{3}{10}}\,\{(\mathrm{II\,IV}) + (\mathrm{III\,V})\}$	f_4	E_g
	$\sqrt{\frac{21}{32}}\,(5\cos^2\vartheta - 1)\sin\vartheta\sin\varphi \simeq y(5z^2 - 1)$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}}\,\{-\psi(1311) - \psi(131-1)\}$	$\sqrt{\frac{2}{5}}\,(\mathrm{I\,V}) + \sqrt{\frac{3}{10}}\,\{(\mathrm{III\,IV}) - (\mathrm{II\,V})\}$	f_5	
	$\sqrt{\frac{105}{16}}\cos\vartheta\sin^2\vartheta\cos 2\varphi \simeq z(x^2 - y^2)$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\,\{\psi(1312) + \psi(131-2)\}$	$(\mathrm{I\,II})$	f_6	E_g
	$\sqrt{\frac{105}{16}}\cos\vartheta\sin^2\vartheta\sin 2\varphi \simeq 2xyz$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}}\,\{\psi(1312) - \psi(131-2)\}$	$(\mathrm{I\,III})$	f_7	
^3P	$\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\vartheta\cos\varphi \simeq x$	$\sqrt{\frac{1}{2}}\,\{-\psi(1111) + \psi(111-1)\}$	$-\sqrt{\frac{3}{5}}\,(\mathrm{I\,IV}) + \sqrt{\frac{1}{5}}\,(\mathrm{II\,IV}) + (\mathrm{III\,V})$	p_1	E_g
	$\sqrt{\frac{3}{4}}\sin\vartheta\sin\varphi \simeq y$	$\frac{1}{i}\sqrt{\frac{1}{2}}\,\{-\psi(1111) - \psi(111-1)\}$	$+\sqrt{\frac{3}{5}}\,(\mathrm{I\,V}) + \sqrt{\frac{1}{5}}\,\{(\mathrm{II\,V}) - (\mathrm{III\,IV})\}$	p_2	
	$\sqrt{\frac{3}{5}}\cos\vartheta \simeq z$	$\psi(1110)$	$\sqrt{\frac{4}{5}}\,(\mathrm{II\,III}) + \sqrt{\frac{1}{5}}\,(\mathrm{IV\,V})$	p_3	A_{2g}

[2] H. BETHE, Ann. Physik (5) 3 (1929) 133.

D_3) der Zweielektroneneigenfunktionen, die die d^2-Konfiguration des V^{3+}-Ions beschreiben, ermitteln. Da der Grundzustand des Vanadin-Ions ein Triplett ist, und Interkombinationsbanden hier zunächst nicht behandelt werden sollen, können wir uns auf die Untersuchung der Tripletterme ^3F und ^3P (und außerdem auf ihre Komponenten zur Spinkomponente $+1$) beschränken. Hier geben wir lediglich die Resultate an, sowohl für die Einelektroneigenfunktionen, wie auch für die entsprechenden Zweielektroneneigenfunktionen und die zugehörigen Slater-Determinanten. Die Bedeutung der hier gebrauchten Abkürzungen ist dieselbe wie bei den früheren Arbeiten dieser Reihe[3, 4].

Wenn man das oben angegebene Schema mit dem Schema der Aufspaltung im Oktaederfeld vergleicht, sieht man, daß der Übergang zu der niedrigeren Symmetrie eine weitere Aufspaltung mit sich bringt:

$$
\begin{array}{ccccc}
\text{Freies Ion} & & 0_h & & D_{3g} \\
 & & A_{2g} & \rightarrow & A_{2g} \\
 & \nearrow & & \nearrow & A_{1g} \\
{}^3F & \rightarrow & T_{2g} & & \\
 & \searrow & & \searrow & E_g \\
 & & T_{1g} & \nearrow & A_{2g} \\
 & & & \searrow & E_g \\
{}^3P & \rightarrow & T_{1g} & \nearrow & A_{2g} \\
 & & & \searrow & E_g
\end{array}
$$

Die Berechnung der Störungsenergie erfolgt nach den üblichen Methoden der Störungstheorie, indem man e/r_{ej} als Störungsoperator anwendet (r_{ej} = Abstand zwischen den feldinduzierenden Ladungen) und $1/r_{ej}$ in Reihen nach Kugelfunktionen entwickelt. Die Integrale mit Mehrelektroneneigenfunktionen werden auf Einelektronintegrale nach der Methode von Condon und Shortley[4, 5] reduziert. Zuerst kommen Integrale in Frage, die nur eine Einelektroneigenfunktion enthalten, also Integrale vom Typ:

$$E_i = (\psi_i \,|\, V \,|\, \psi_i)\,, \tag{1}$$

[3] F. E. Ilse und H. Hartmann, Z. Naturforsch. 6a, 12 (1951) 751.

[4] H. Hartmann und H. Fischer-Wasels, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 20.

[5] E. U. Condon und G. H. Shortley, Theory of Atomic Spectra, S. 174ff.

wobei ψ_i eine der fünf d-Eigenfunktionen bezeichnet. Ausführlich geschrieben ist z. B.:

$$(\psi_I \,|\, V \,|\, \psi_I) = \Sigma_i e_i^2 \Sigma_{l,m} e^{im\varphi_i} \cdot \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{8}{45} \cdot f^7$$
$$\cdot P_l^0(\cos\vartheta_i) \int_0^\infty R^2 r^2 e^{-2fr}\, dr \int_0^\pi [P_2^0(\cos\vartheta)]^2 P_l^0(\cos\vartheta)\, d\cos\vartheta \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi}\, d\varphi$$

(die Indices i beziehen sich auf die Koordinaten der feldinduzierenden Ladungen, und R bedeutet hier den Radialanteil der wasserstoffähnlichen Einelektroneigenfunktionen).

Für den Oktaederfall ($\beta = 0$) ist $\cos\vartheta_i = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}$ für alle 6 Liganden-ladungen; für $\beta \neq 0$ ist dagegen $\cos\vartheta_i$ noch für alle 6 Ladungen gleich (bis auf das Vorzeichen), aber nicht mehr gleich einem einfachen Verhältnis von ganzen Zahlen. Es gibt drei verschiedene Integrale vom Typ (1), und zwar:

$$E_1 = (I \,|V|\, I) = \frac{8}{45} f \left\{ 6G_0 + \frac{6}{7} [P_2^0(\cos\vartheta_i)] G_2 + \frac{12}{7} [P_4^0(\cos\vartheta_i)] G_4 \right\}$$
$$E_2 = (II \,|V|\, II) = (III \,|V|\, III)$$
$$= \frac{8}{45} f \left\{ 6G_0 - \frac{6}{7} [P_2^0(\cos\vartheta_i)] G_2 + \frac{2}{7} [P_4^0(\cos\vartheta_i)] G_4 \right\}$$
$$E_3 = (IV \,|V|\, IV) = (V \,|V|\, V)$$
$$= \frac{8}{45} f \left\{ 6G_0 + \frac{3}{7} [P_2^0(\cos\vartheta_i)] G_2 - \frac{8}{7} [P_4^0(\cos\vartheta_i)] G_4 \right\}.$$

G_0, G_2 und G_4 sind die von ILSE und HARTMANN[1] angegebenen Integrale über die Radialanteile der Eigenfunktionen.

Von den Integralen mit verschiedenen Eigenfunktionen, also des Typs:

$$E_{ij} = (\psi_i \,|\, V \,|\, \psi_j) \tag{2}$$

bleiben nach BETHE[2] aus Symmetriegründen nur diejenigen verschieden von Null, bei denen $\Delta m = ns$; hierbei bedeutet Δm die algebraische Differenz zwischen den magnetischen Quantenzahlen der Eigenfunktionen ψ_i und ψ_j, und s die Ordnung der Symmetrieachse, die mit der z-Achse des Koordinatensystems zusammenfällt. In unserem Falle ist $s = 3$; für $n = 0$ erhalten wir die schon untersuchten Integrale E_1, E_2 und E_3; für den einzigen weiteren interessierenden Fall ($n = 1$) müssen wir Integrale der Form

$$(2 \,|\, V \,|\, -1) \quad \text{und} \quad (1 \,|\, V \,|\, -2)$$

betrachten (wegen der Bedeutung der Symbole siehe[4]).

Die reellen Eigenfunktionen I, II usw. sind im allgemeinen nicht mehr Eigenfunktionen der z-Komponente des Bahndrehimpulses;

aber die Integrale mit I, II usw. können auf Integrale mit den komplexen Eigenfunktionen ψ_{nlm} zurückgeführt werden. Man erkennt leicht, daß das einzige von Null verschiedene Integral

$$(II\,|V|\,V) = (III\,|V|\,IV) = (1\,|V|\,-2) = (2\,|V|\,-1)$$
$$= \sum_{0}^{5}{}_i\, e^{3i\varphi_i}\, P_4^3(\cos\vartheta_i)\,\frac{2}{27}\,f\,G_4 = \varepsilon \qquad \text{ist.}$$

Nach der oben skizzierten Methode kann man also alle Matrixelemente ermitteln, die für die Lösung der Säkularprobleme zu ^3F und ^3P des Vanadin(III)-Ions notwendig sind. Wir geben hier nur die von Null verschiedenen Matrixelemente an. Diese sind:

$$\begin{aligned}
&&(f_1\,|V|\,f_1) &= 2/5\,(E_2 + 4E_3)\\
(f_2\,|V|\,f_2) &= (f_3\,|V|\,f_3) &= E_2 + E_3\\
(f_4\,|V|\,f_4) &= (f_5\,|V|\,f_5) &= 1/5\,(2E_1 + 3E_2 + 5E_3)\\
(f_6\,|V|\,f_6) &= (f_7\,|V|\,f_7) &= E_1 + E_2\\
(p_1\,|V|\,p_1) &= (p_2\,|V|\,p_2) &= 1/5\,(3E_1 + 2E_2 + 5E_3)\\
&&(p_3\,|V|\,p_3) &= 2/5\,(4E_2 + E_3)\\
(f_5\,|V|\,f_6) &= (f_6\,|V|\,f_5) &= \sqrt{\frac{2}{5}}\,\varepsilon\\
(f_4\,|V|\,f_7) &= (f_7\,|V|\,f_4) &= \sqrt{\frac{2}{5}}\,\varepsilon\\
(f_1\,|V|\,f_3) &= (f_3\,|V|\,f_1) &= 3\sqrt{\frac{2}{5}}\,\varepsilon.
\end{aligned}$$

Man muß beachten, daß die Darstellungen A_{2g} und E_g bei der Aufspaltung des ^3F-Terms zweimal vorkommen; deshalb bleiben auch einige nichtdiagonale Matrixelemente verschieden von Null, die außerhalb der Stufen der Matrix liegen. Die endgültigen Werte der Energie hängen von der Lösung zweier Gleichungen 2. Grades ab.

Die Werte der Integrale G_0, G_2 und G_4 sind Funktionen des Parameters fR. Sterische Betrachtungen liefern 7,10 als wahrscheinlichsten Wert dieses Parameters, und, wenn man diesen Wert einsetzt und die Störungsenergien numerisch auswertet, erhält man das in der Abb. 2 dargestellte Bild, wo die Energien als Funktionen des Parameters β aufgetragen sind.

Man sieht sofort, daß für $\beta = 0$ (oktaedrische Gestalt des Komplexes) der ^3F-Term nur in drei Unterterme und der ^3P-Term überhaupt nicht aufgespalten wird. Die Energien der drei ^3F-Abkömmlinge sind dann:

$$12\,G_0 - G_4, \quad 12\,G_0 + \frac{1}{3}\,G_4, \quad 12\,G_0 + 2\,G_4.$$

Man erhält also völlige qualitative und quantitative Übereinstimmung mit den für das Oktaederfeld schon früher erhaltenen Resultaten[3]: Das D_{3d}-Feld entartet zu einem 0_h-Feld. Den Übergang von 0_h zu

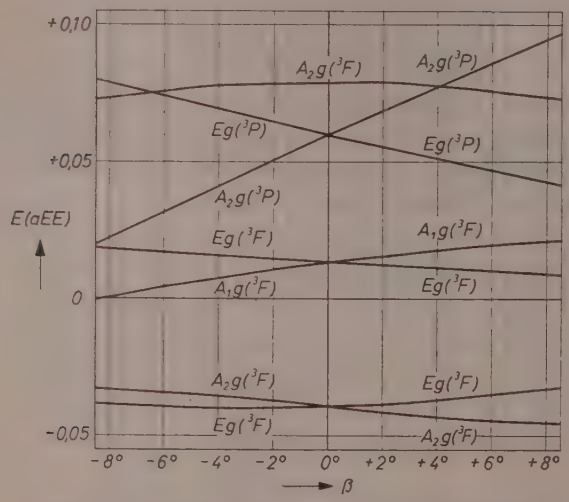


Abb. 2. Termsystem des Ions $[VA_3]^{3-}$ (Symmetrie D_{3d}) ohne Konfigurationswechselwirkung — $fR = 7{,}10$

D_{3d} kann man von einer Störung verursacht denken, deren Größe wir durch β beschreiben. Es wird ein weiterer Spaltungseffekt erzeugt, dessen Betrag mit der Intensität der Störung zunimmt.

Die Abstände der Terme liegen in der richtigen Größenordnung, da die entsprechenden Frequenzen in den sichtbaren Teil des Spektrums fallen. Z. B. für $\beta = 0$ entsprechen folgende Frequenzen den Übergängen zwischen dem tiefsten und den höheren Niveaus des ^3F-Terms:

$$(A_{2g}, E_g) \rightarrow (A_{1g}, E_g) : 1{,}15 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$$
$$(A_{2g}, E_g) \rightarrow A_{2g} \quad : 2{,}58 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}.$$

Für eine genauere Behandlung des Säkularproblems aber erweist es sich als nötig, die Konfigurationswechselwirkung zwischen den ^3F- und den ^3P-Darstellungen zu berücksichtigen. Bei der Aufspaltung im Oktaederfeld treten nur zwei T_{1g}-Darstellungen (Gruppe 0_h) in Wechselwirkung; die entsprechende Säkulardeterminante ist 6. Grades, kann aber auf eine algebraische Gleichung 2. Grades zurückgeführt werden. Bei dem D_{3d}-Feld dagegen erscheint die A_{2g}-Darstellung

dreimal (zweimal im ^3F-Term und einmal im ^3P-Term), und die E_g-Darstellung ebenso dreimal. Man muß also zwei algebraische Gleichungen 3. Grades lösen. Die Säkulardeterminanten sehen dann folgendermaßen aus:

a) Konfigurationswechselwirkung A_g:

$$\begin{vmatrix} (p_3|V|p_3)+(^3P-{}^3F)-E & (p_3|V|f_1) & (p_3|V|f_3) \\ (f_1|V|p_3) & (f_1|V|f_1)-E & (f_1|V|f_3) \\ (f_3|V|p_3) & (f_3|V|f_1) & (f_3|V|f_3)-E \end{vmatrix} = 0$$

b) Konfigurationswechselwirkung E_g:

$$\begin{vmatrix} (p_1|V|p_1)+(^3P-{}^3F)-E & 0 & (f_4|V|p_1) & 0 & 0 & (f_7|V|p_1 \\ 0 & (p_2|V|p_2)+(^3P-{}^3F)-E & 0 & (f_5|V|p_2) & (f_6|V|p_2) & 0 \\ (p_1|V|f_4) & 0 & (f_4|V|f_4)-E & 0 & 0 & (f_7|V|f_4) \\ 0 & (p_2|V|f_5) & 0 & (f_5|V|f_5)-E & (f_6|V|f_5) & 0 \\ 0 & (p_2|V|f_6) & 0 & (f_5|V|f_6) & (f_6|V|f_6)-E & 0 \\ (p_1|V|f_7) & 0 & (f_4|V|f_7) & 0 & 0 & (f_7|V|f_7-E \end{vmatrix} = 0$$

(Mehrere Matrixelemente verschwinden, weil die entsprechenden Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten der Symmetrieoperatoren $\underline{C}_3$ und $\underline{C}'_2$ gehören.)

Die noch fehlenden Matrixelemente haben folgende Werte:

$$-(p_2|V|f_5) = (f_4|V|p_1) = (p_1|V|f_4) = -(F_5|V|p_2) = \frac{\sqrt{6}}{5}(E_3 - E_1) = G$$

$$(p_2|V|f_6) = (f_6|V|p_2) = -(p_1|V|f_7) = -(f_7|V|p_1) = \sqrt{\frac{3}{5}}\,\varepsilon = D$$

$$(p_3|V|f_3) = (f_3|V|p_3) = \sqrt{\frac{2}{5}}\,\varepsilon = d$$

$$(p_3|V|f_1) = (f_1|V|p_3) = \frac{4}{5}(E_2 - E_3) = f.$$

Der Abstand $(^3P - {}^3F)$ ist aus den Emissionsspektren bekannt[6]; er ist gleich 0,0598 aEE.

Wenn man noch die weiteren Abkürzungen:

$$\begin{aligned}
a &= (p_3|V|p_3) + (^3P - {}^3F)\\
b &= (f_1|V|f_1)\\
c &= (f_3|V|f_3)\\
A &= (p_1|V|p_1) + (^3P - {}^3F) = (p_2|V|p_2) + (^3P - {}^3F)\\
B &= (f_6|V|f)_6 = (f_7|V|f_7)\\
C &= (f_4|V|f_4) = (f_5|V|f_5)\\
F &= (f_4|V|f_7) = (f_7|V|f_4) = (f_5|V|f_6) = (f_6|V|f_5)
\end{aligned}$$

einführt, kann man die oben angeschriebenen Determinantengleichungen in folgende Gleichungen 3. Grades umformen:

a) Konfigurationswechselwirkung A_{2g}:

$$-E^3 + (a + b + c)E^2 + (10d^2 + f^2 - ab - ac - bc)E + abc - 9ad^2 - cf^2 + 6d^2f - bd^2 = 0;$$

b) Konfigurationswechselwirkung E_g:

$$-E^3 + (A + B + C)E^2 + (D^2 + F^2 + G^2 - AB - AC - BC)E + ABC - AF^2 - BG^2 - CD^2 - 2DFG = 0.$$

Die numerische Lösung dieser Gleichungen (immer mit $fR = 7{,}10$) führt zu einem modifizierten Aufspaltungsschema, wie es in der Abb. 3

[6] Siehe z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen.

dargestellt ist. Man bemerkt, daß das Aussehen dieses Diagrammes verschieden von dem der Abb. 2 ist, und daß die relative Lage der Terme in empfindlicher Weise verändert worden ist, sowohl für große wie auch für kleine Werte von β.

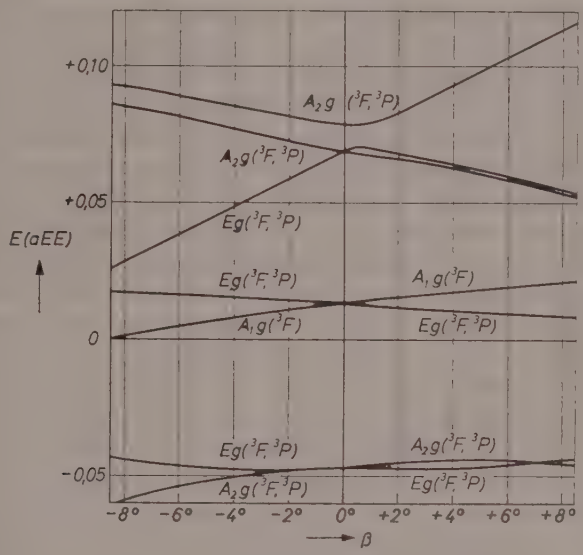


Abb. 3. Termsystem des Ions $[VA_3]^{3-}$
(Symmetrie D_{3d}) mit Konfigurationswechselwirkung — $fR = 7{,}10$

Wenn man die so erhaltenen Resultate mit den experimentellen Befunden vergleichen will, muß man beachten, daß für großeWerte von β eine beträchtliche weitere Aufspaltung (in Vergleich mit der Oktaederaufspaltung) stattfindet. Da aber die experimentell beobachteten Absorptionsbanden keine ausgesprochene Doppelbandenstruktur zeigen, und denen des $[V(H_2O)_6]^{3+}$-Ions ähnlich sind[3], muß man annehmen, daß die Struktur des Oxalatovanadat(III)-Ions noch wesentlich oktaedrisch ist. Leider fehlen röntgenographische Daten über die Struktur des Komplexes $K_3[V(C_2O_4)_3]$, so daß wir die sterischen Verhältnisse hier erst abschätzen können. Man kann also auch nicht direkt zeigen, daß die Struktur des Komplexes beinahe oktaedrisch ist, und man kann lediglich einige Plausibilitätsbetrachtungen dazu beibringen.

Der Abstand Ion-Ligand R ist wesentlich der Abstand $V-0$, und wir setzen ihn gleich der Summe der entsprechenden Ionenradien. $R_{V^{3+}}$ ist nach GOLSCHMIDT[7] 0,65 Å, und für R_{0^-} nehmen wir einen Mittelwert zwischen den Radien des kovalenten Sauerstoffs (= 0,60 Å) und des zweiwertigen negativen Sauerstoffs (= 1,33 Å)[6]. R ist also in unserem Fall 1,61 Å = 3,09 aE. Aus der experimentell bekannten Lage der Terme der Konfiguration d^2 des V^{3+}-Ions ergibt sich ein Wert 2,30 für f; dann ist $fR = 7{,}10$ (und mit diesem Wert sind alle Rechnungen durchgeführt worden). Die Abschätzung von β ist aber viel unsicherer; hier kommt noch ein Parameter in Frage, nämlich der Abstand 0—0. Dieser Abstand ist im Oxalsäuredihydrat bekannt[8] und gleich 2,74 Å; wenn dieser Abstand im Oxalatovanadat-Ion unverändert bliebe, dann wäre $\beta \simeq -13°$, aber mit diesem Wert von β wäre die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Spektrum unbefriedigend. Eine bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung könnte man für kleinere β erhalten, also für einen kleineren Abstand 0—0 oder für einen größeren Abstand $V-0$. Beide sind möglich, denn der Abstand Ion-Ligand, den wir in die obigen Formeln eingesetzt haben, mißt die Entfernung zwischen den Schwerpunkten der positiven und der negativen Ladungen, und nicht notwendig zwischen den Vanadin- und Sauerstoffkernen (der Unterschied könnte in einer leicht deformierten Struktur beträchtlich werden). Auch der Abstand 0—0 könnte hier etwas kleiner sein, als beim Oxalsäuredihydrat. In beiden Fällen würde es sich um eine geringe Deformation des Oxalations handeln, also um eine kleine und nicht wesentliche Mitbeteiligung von kovalenten Strukturen, die a priori nicht absolut ausgeschlossen werden kann. Der beste Wert für β ist wahrscheinlich sehr klein: es ist vernünftig, einen Wert um $-2°$ anzunehmen. Damit werden die Ähnlichkeit der beobachteten Spektren mit den Spektren der echten oktaedrischen Komplexe und die Tatsache, daß man auch hier nur zwei Banden beobachtet, erklärt. Die Übergänge zwischen den Spaltprodukten des Tripletts F entsprechen dann folgenden Frequenzen:

$$A_{2g} \rightarrow \text{Mittelpunkt } (E_g, A_{1g}) : 1{,}34 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{2g} \rightarrow A_{2g} \qquad : 2{,}83 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} .$$

---

[7] V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. dtsch. Chem. Ges. **60** (1927) 1263.

[8] ROBERTSON und WOODWARD, J. chem. Soc. [London] (1936) 1820; BRILL, HERMANN und PETERS, Naturwissenschaften **27** (1939) 677.

Die experimentellen Werte sind 1,63 und 2,35 · 10^4 cm^{-1}; die Übereinstimmung ist also nicht sehr genau, aber auch nicht unbefriedigend für eine Methode erster Näherung.

Wir haben bis jetzt die Möglichkeit eines Übergangs zu den Spaltprodukten des ^3P-Terms nicht berücksichtigt. Die Frequenzen solcher Übergänge sollten 2,34 und 2,56 · 10^4 cm^{-1} sein, also sehr nahe der Frequenz des kurzwelligen $F \rightarrow F$-Übergangs, und die entsprechende Absorption sollte sich nicht als getrennte Bande bemerkbar machen, sondern ist vermutlich in der kurzwelligen Bande enthalten. Die Mitbeteiligung der Übergänge zu den Folgeprodukten des ^3P-Terms führt also zu keiner wesentlichen Modifizierung des schon besprochenen Zuordnungsschemas. Eine ausführlichere Diskussion über die Rolle der $F \rightarrow P$-Übergänge bei den Spektren der elektrostatischen Vanadin (III)-Komplexe werden wir demnächst publizieren.

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 74—94 (1956)

Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot (I)

Prototropiegleichgewichte und Normaltemperaturspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich

Von

PETER BARTELS

(Mit 6 Abbildungen im Text)

(Eingegangen am 18. 5. 1956)

Das Absorptionsverhalten des Neutralrots wird im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich in Abhängigkeit von der c_H quantitativ untersucht. Der Farbstoff liegt im p_H-Gebiet von p_H 13 bis zu Werten der H_0-Funktion von $H = -8{,}4$ in sechs verschiedenen Formen vor. Die Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Prototropiegleichgewichte werden bestimmt, diejenige des Gleichgewichts der erst im sehr stark aziden Bereich zu etwa 20% vertretenen vierfach ionogenen Form wird abgeschätzt. Die Ursache der in der Literatur bestehenden Unstimmigkeit bezüglich des p_K des ersten Farbumschlages im neutralen Bereich kann durch den Nachweis der Existenz zweier Gleichgewichte geklärt werden, die Struktur einer entstehenden „Zwischenform" kann mit großer Wahrscheinlichkeit als die einer einfach protonisierten Carbenium-Grenzform erkannt werden. Abschließend wird gezeigt, daß die von ZANKER für die Spektren der sechsgliedrigen N-Heterocyclen und bei der Verfolgung von deren Entwicklung zu den Spektren der Acridinfarbstoffe aufgezeigten Möglichkeiten einer Zuordnung der elektronischen Banden nach Lage, Intensität und Struktur auf das vorliegende Phenazinderivat ausgedehnt werden können.

Der basische Phenazinfarbstoff 3-amino,6-dimethylamino,2-methylphenazin, auch Neutralrot oder Toluylenrot genannt, wurde 1878 von WITT[1] synthetisiert. Seitdem sind sowohl von physikalisch-chemischer, als auch von biologisch-medizinischer Seite eine große Anzahl von Untersuchungen unter Verwendung dieses Farbstoffs — vor allem zur acidimetrischen Maßanalyse und zur p_H-Bestimmung in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungsmitteln — ausgeführt worden. Eine zusammenhängende Untersuchung des Farbstoffverhaltens liegt jedoch noch nicht vor. Das Neutralrot spielt ferner als Vitalfarbstoff eine bedeutende Rolle. Die Vitalfärbungsliteratur wird in Kürze im Rahmen einer

[1] E. WITT, Ber. dtsch. Chem. Ges. 12 (1878) 931.

mikrospektrographischen Untersuchung der Aufnahme und Speicherung des Neutralrots durch lebende Zellen zitiert werden. Quantitative Messungen dieser Art vermögen, wie in zwei vorhergehenden Arbeiten[3,4] gezeigt werden konnte, wertvolle Hinweise bei zellphysiologischen Problemstellungen zu geben. Die hier vorgelegten Messungen waren eine notwendige Voraussetzung der angekündigten Arbeit. Ferner hat das Neutralrot in letzter Zeit bei der Durchführung von Virulenztests bei Tbc-Bakterien Bedeutung erlangt[5a–e].

Die Ausdehnung der Untersuchungen auf die extremen p_H-Bereiche verfolgt den Zweck, Aufschluß über mögliche Ursachen metachromatischer Vitalfärbungen zu erhalten und des weiteren, experimentelle Daten für die Anwendung der von ZANKER[6] für die 6gliedrigen N-Heterocyclen vorgenommene Zuordnung elektronischer Banden nach Lage, Intensität und Struktur auf das vorliegende Phenazinderivat zu ergeben.

Herstellung der Lösungen und Reinigung des Farbstoffs

Als Ausgangsprodukt diente „Neutralrot konzentriert Nr. 1384" der Fa. Merck, Darmstadt. Das Präparat enthielt 7% Verunreinigungen, wie durch eine Gesamtstickstoffanalyse festgestellt wurde. Die Reinigung erfolgte in Anlehnung an ein von ZANKER[7] für das Acridinorange beschriebenes Verfahren durch Ausfällen der Farbbase, chromatographische Reinigung über einer Al_2O_3-Säule und schließliches Ausäthern des Farbstoffhydrochlorids. Vor dem Ansetzen der Lösungen wurde der Farbstoff im Exsiccator sorgfältig bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ein nicht entfernbarer Lösungsmittelrest in Höhe von 2,6% wurde durch entsprechend erhöhte Einwaage berücksichtigt. Eine papierchromatische und eine papierelektrophoretische Kontrolle ließ keine Verunreinigung mehr feststellen. Als Pufferlösungen fanden im Bereich von p_H 13 bis p_H 10 Glykokoll-$NaOH$-Gemische nach

[2] P. BARTELS und H. O. SCHWANTES, in Vorbereitung.

[3] P. BARTELS, Planta **44** (1954) 341.

[4] P. BARTELS und H. O. SCHWANTES, Z. Naturforsch. **10**b (1955) 712.

[5] Herrn Dr. KÖLBEL vom Tuberkulose-Forschungsinstitut Borstel danke ich für den Hinweis auf folgende Literaturstellen: [a] R. J. DUBOS und G. MIDDLEBROOK, Amer. Rev. Tubercul. **58** (1948) 698; [b] W. C. MORSE, M. C. DAIL und I. OLITZKY, Amer. J. publ. Health Nation's Health **43** (1953) 36; [c] J. VIALLIER et J. TIGAUD, Ann. Inst. Pasteur **85** (1953) 746; [d] PARAF, DESBORDES et FOURNIER, Rev. Tuberculose **17** (1953) 849; [e] H. HEIN, Z. Tukerkulose **103** (1953) 339.

[6] V. ZANKER, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 52.

[7] V. ZANKER, Z. physik. Chem. **199** (1952) 4.

KORDATZKI, im Bereich von p_H 10 bis p_H 2 K-Na-Phosphatpuffergemische nach SÖRENSEN in 0,015 molarer Lösung Verwendung. Die sauren Lösungen für den Bereich von p_H 2 bis zu den stark negativen Werten der H_0-Funktion wurden teils mittels HCl-H_2O-Gemischen bis zur Konzentration der 6,4 n HCl, teils mittels H_2SO_4-H_2O-Gemischen bis zur Konzentration der 17,6 m H_2SO_4 (Dichte der Ausgangssäure: 1,84) hergestellt. Beim Wechsel des Puffers wurden in allen p_H-Bereichen Anschlußmessungen bei gleichen p_H-Werten gemacht.

Die p_H-Werte der stark salzsauren Lösungen wurden in Anlehnung an das Vorgehen von BROSER[8] nach der Beziehung $p_H \equiv -\log a$ berechnet. Für die schwefelsauren Lösungen wurden die p_H-Werte der von HAMMET und DEYRUP[9] bzw. SCHWARZENBACH[10, 11] aufgestellten Molaritäts-H-Kurve entnommen. Berechnet man die Azidität der H_2SO_4-H_2O-Gemische aus dem wirklichen Aktivitätskoeffizienten, der aus der Formel

$$\gamma = \frac{1}{m}\left(\frac{a_2}{\Pi_s \nu_s^{\nu_s}}\right)^{\frac{1}{\nu}}$$ [12]

hervorgeht, so erhält man für die kleineren Molaritäten etwas geringere Aziditäten als die von HAMMET und DEYRUP angegebenen Werte. In obiger Formel bedeuten: m die Molarität, γ den mittleren stöchiometrischen Aktivitätskoeffizienten, ν die Anzahl Ionen, die aus einer Molekel bei ∞ Verdünnung hervorgehen können, ν_s die Anzahl Ionen der Gattung s, die aus einer Molekel bei ∞ Verdünnung entstehen können und a_2 den wirklichen Aktivitätskoeffizienten. Eine Korrektur der für 25 °C angegebenen γ-Werte auf 20 °C war nicht möglich, doch ist der Temperaturkoeffizient im Bereich von 25 °C bis 15 °C gering. Es ist zu beachten, daß den vor allem auf kryoskopischen, Dampfdruck- und Leitfähigkeitsmessungen beruhenden Werten des mittleren stöchiometrischen Aktivitätskoeffizienten von LEWIS und RANDALL[13] eine von derjenigen HAMMETS und DEYRUPS abweichende Molaritätsdefinition zugrunde gelegt ist. LEWIS und RANDALL geben die Molarität in g H_2SO_4/1000 cm³H_2O, HAMMET und DEYRUP, wie auch SCHWARZENBACH in g H_2SO_4/1000 g Lösung an.

Die p_H-Abhängigkeit des Spektrums

Das Neutralrotmolekül besitzt vier N-Atome, es sind also zunächst neben dem ungeladenen Molekül vier Ionenformen zu erwarten. Die im folgenden vorgenommene Zuordnung von Spektren zu bestimmten Ionenformen wird weiter unten im einzelnen begründet. Im stark alka-

---

[8] W. BROSER, Z. Naturforsch. **10b** (1955) 350.

[9] L. P. HAMMET und A. J. DEYRUP, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2721.

[10] G. SCHWARZENBACH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941) 40.

[11] G. SCHWARZENBACH, Z. physik. Chem., Abt. A **176** (1936) 133.

[12] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik. Tabellen, Eg **II**, S. 1112.

[13] G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamics, McGraw Hill Book Co., New York 1923, Kap. XXVI.

lischen Bereich von p_H 13 bis p_H 7,5 liegt das gelbe, ungeladene Molekül vor. Im Gebiet von p_H 7,5 bis 5,5 tritt eine Carbenium-Grenzform auf, deren Struktur noch diskutiert werden soll. Von p_H 5,5 bis p_H 0 findet sich das rote NR^+-Kation in Lösung. Dieses wandelt sich mit steigender Azidität in die blaugefärbte, zweifach ionogene Form des NR^{++} um, welche von p_H 0 bis p_H — 3,5 auftritt. Es wird dann die grüngefärbte, dreifach ionogene Form, das NR^{+++} ausgebildet, welches von p_H — 3,5 bis p_H — 9,5 zu beobachten ist. Von p_H — 6,0 an zeigt ein gleichmäßiges Absinken der längstwelligen Absorptionsbande des NR^{+++}, und die fortlaufende Verschiebung des isosbestischen Punktes bei 14040 cm^{-1} die Ausbildung der vierfach positiven Ionenform an, die schwach gelb gefärbt sein dürfte, bei p_H — 8,4 jedoch erst zu rund 20% in Lösung vorliegt.

Von den erwähnten Gleichgewichten ist bisher vor allem der Gelb-Rot-Umschlag im Neutralgebiet Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die Angaben der verschiedenen Autoren über den p_K dieses Gleichgewichts weichen stark voneinander ab. Diese, bereits von KOLTHOFF[14] erwähnten Unstimmigkeiten können nun dahingehend geklärt werden, daß im fraglichen Umschlagsgebiet zwei Gleichgewichte vorliegen, wie es durch zwei scharf definierte isosbestische Punkte angezeigt wird. Schon BRODE[15], der einen Umschlagsbereich von p_H 5,6 -8,4 angibt, weist darauf hin, daß keine Verschiebung der Absorptionsbande, sondern lediglich eine Änderung der Farbtiefe erfolgt. KOLTHOFF bestimmte in einer früheren Arbeit[14] einen p_K von 6,85, rechnet jedoch später (KOLTHOFF und GUSS[16]) mit einem Wert von 7,4. PROSZT[17] gibt ein Umschlagsintervall von 6,8—8,0 an, CLARK und PERKINS[18] heben hervor, daß die gewöhnliche Relation zwischen p_H und Grad des Farbumschlages beim Neutralrot nicht befolgt wird, sie bestimmen einen p_K von 6,8. TACHI[19] mißt polarographisch einen Wert von 7,5. Aus neuerer Zeit stammen Angaben von KÖLBEL[20] (p_K = 5,3), MERETOJA[21] (p_K = 7,36) und

[14] I. M. KOLTHOFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **43** (1924) 144.

[15] W. R. BRODE, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 581.

[16] I. M. KOLTHOFF und L. GUSS, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2516.

[17] J. PROSZT, Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. Kgl. ung. Hochschule Berg- u. Forstwes. Sopron, Ungarn 1929.

[18] W. M. CLARK und M. E. PERKINS, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1228.

[19] J. TACHI, Mem. Coll. Agric. Kyoto Imp. Univ. Chem. Ser. Nr. **22** (1938).

[20] H. KÖLBEL, Z. Naturforsch. **3b** (1948) 442.

[21] A. MERETOJA, Suomen Kemistilehti **21** (1948) (B) 24.

WOISLAWSKI[22] ($p_K = 6{,}8$). Ferner sind einige weitere Arbeiten zu dem Thema von BRÖNSTEDT, DELBANCO und TOVBORG-JENSEN[23], TACHI[24, 25], KILPATRICK und KILPATRICK[26] und KOLTHOFF und GUSS[27] zu erwähnen, sowie eine Arbeit von MICHAELIS[28], der den Nachweis

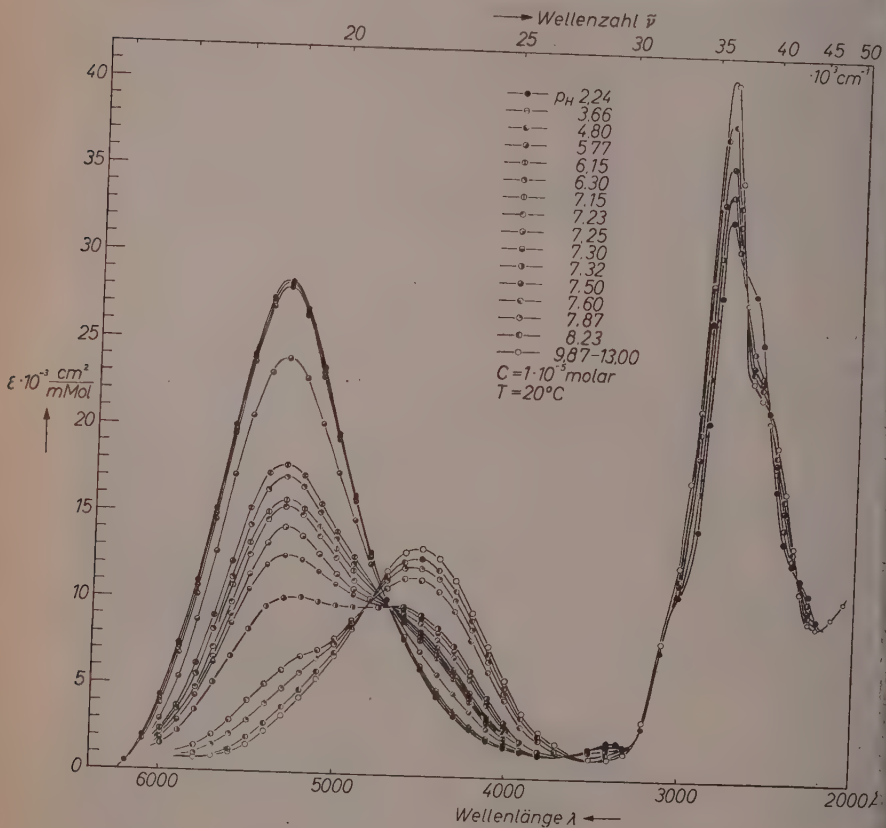


Abb. 1

[22] WOISLAWSKI, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 5201.

[23] J. N. BRÖNSTEDT, A. DELBANCO und A. TOVBORG-JENSEN, Z. physik. Chem., Abt. A **169** (1934) 361.

[24] J. TACHI, Bull. agric. chem. Soc. Japan **14** (1938) 101.

[25] J. TACHI, Bull. agric. chem. Soc. Japan **13** (1937) 72.

[26] M. KILPATRICK jr. und M. L. KILPATRICK, Chem. Reviews **13** (1933) 131.

[27] I. M. KOLTHOFF und L. GUSS, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 330.

[28] L. MICHAELIS, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1816.

einer Semichinonbildung beim Neutralrot erbringt, welche trotz der Aminosubstitution stattfindet.

Die Prototropiegleichgewichte wurden im p_H-Gebiet von p_H 13 bis zu Werten der H_0-Funktion von —8,4 untersucht. Die Konzentration der Farblösungen betrug in allen Fällen $1 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter, bei welcher Konzentration die alkalischen Lösungen gerade noch beständig sind. Abb. 1 zeigt die gemessenen Kurven für den Bereich von p_H 13 bis p_H 2. Die Messungen wurden mehrfach reproduziert und durch Feinmessungen mit enggestuften p_H-Werten ergänzt, so daß die durch die beiden isosbestischen Punkte angezeigten zwei Gleichgewichte als gesichert gelten können.

Das erste Gleichgewicht, mit einem isosbestischen Punkt bei 20720 cm^{-1}, betrifft die Umwandlung des ungeladenen Moleküls in eine vorerst als „Zwischenform" bezeichnete Form, deren Absorptionsbande unter geringer Intensitätszunahme langwellig verschoben ist. Der p_K dieses Gleichgewichts wurde aus der p_H-Abhängigkeit der Extinktion bei zehn geeignet gewählten Wellenzahlen zu $p_K = 7{,}38 \pm 0{,}03$, entsprechend einer Gleichgewichtskonstanten von $4{,}17 \cdot 10^{-8}$ Mol/Liter bestimmt. Die am Spektrum zu beobachtenden Veränderungen deuten auf die erfolgte Anlagerung eines Protons hin. Wie Craig und Short[29], sowie Turnbull[30] an Hand der Spektren monosubstituierter Acridine, und Zanker[6] u. a. am Beispiel disubstituierter Acridine und speziell des Acridinoranges (im folgenden als *AO* abgekürzt) zeigen konnte, ist der Ringstickstoff als Träger der basischen Eigenschaften anzusehen. Das erste Proton wird bei diesen Substanzen am Ringstickstoff in 10-Stellung angelagert. Die Folge der Protonenanlagerung an dieser Stelle ist das Auftreten einer langen Resonanzkette, die eine langwellig verschobene, stark intensitätserhöhte Absorptionsbande erwarten läßt. Die typische Ausbildung dieser Verhältnisse findet sich beim Neutralrot erst nach Einstellung des zweiten Gleichgewichts, dessen isosbestischer Punkt bei 21360 cm^{-1} liegt. Der p_K wurde zu $5{,}89 \pm 0{,}01$, entsprechend einer Gleichgewichtskonstanten von $1{,}28 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter, bestimmt. Zur Ermittlung der p_K-Werte beider Gleichgewichte wurde nach Auftragen des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten einer Wellenzahl gegen den p_H-Wert, wie in Abb. 2 an einem Beispiel erläutert, auf den Endwert

---

[29] D. P. Craig und L. N. Short, J. chem. Soc. [London] (1945) 419.
[30] H. N. Turnbull, J. chem. Soc. [London] (1945) 441.

des Extinktionskoeffizienten der Zwischenform extrapoliert und im übrigen der p_K nach einer von KORTÜM[31] angegebenen Formel berechnet. Ebenfalls in Abb. 2 dargestellt ist der Extinktionsverlauf für die beiden isosbestischen Punkte. Man erkennt, daß in einem sehr engen p_H-Bereich alle drei Formen in Lösung vorliegen.

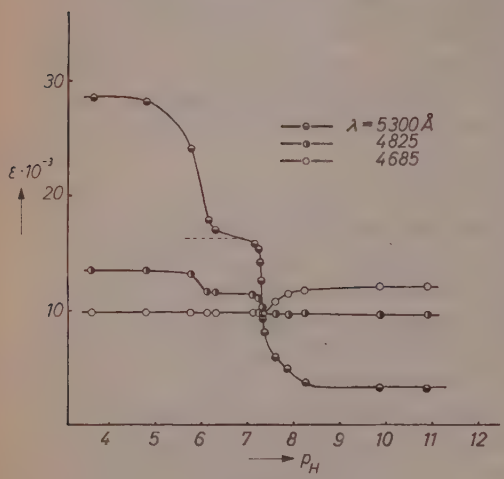


Abb. 2

Zur p_K-Berechnung ist ferner zu erwähnen, daß eine Korrektur des erhaltenen Wertes auf die Nachlieferung monomerer Ionen aus einem Assoziationsgleichgewicht nicht vorgenommen wurde, da in 10^{-5} molarer Lösung von der im p_H-Bereich von p_H 5,5 bis p_H 0 vorliegenden Ionenform 92% monomer gelöst vorliegen. Diese Angaben sind einer weiteren Arbeit[32] zur Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des NR-Spektrums entnommen. Es wurde, da beide im Gleichgewicht stehenden Ionen- bzw. Molekelformen bei ihren charakteristischen Maxima endliche Extinktionen der vorhergehenden bzw. nachfolgenden Molekelform besitzen, der auswertbare Extinktionskoeffizient der einen Molekelform aus der Differenz zwischen gemessenem und konzentrationsabhängigem Anteil der anderen Molekelform ermittelt. Dabei war vorausgesetzt, daß die durch die p_H-Änderung bedingte Konzentrationsänderung jeder der betrachteten Molekelformen die relative Absorptionskurvenform derselben nicht ändert und, daß der Kurvenverlauf bei zwei entsprechend gewählten p_H-Werten für die beiden Molekelformen charakteristisch ist.

Beim Übergang von der Zwischenform in die Form des zweiten Gleichgewichts findet keine Verschiebung der Absorptionsbande bei 18780 cm^{-1} statt, sondern lediglich eine Intensitätserhöhung. Die für die Anlagerung eines Protons zu erwartenden Veränderungen finden also in zwei Schritten statt: im ersten Gleichgewicht die langwellige Verschiebung, im zweiten die starke Intensitätszunahme der längstwelligen Bande. Es soll daher vorerst die Form des zweiten Gleich-

[31] G. KORTÜM, Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Springer-Verlag, Berlin 1948, 2. Auflage, S. 194.

[32] P. BARTELS, Z. physik. Chem. Neue Folge 9 (1956) 95.

gewichts als einfach positives Kation betrachtet werden, wie es mit dem spektroskopischen Befund im Einklang steht. Die Berechtigung dieser Zuordnung wird durch die Tatsache gestützt, daß diese Ionenform, wie die Messungen zur Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit ihres Spektrums zeigten[32], in ihrem Assoziationsverhalten, nämlich Dimerenbildung und Bildung noch höherer Assoziate bei großen Konzentrationen, ferner in den Werten der Dimerendissoziationskonstante, der Bildungswärme, der freien Dimerisationsenergie und der Dimerisationsentropie weitgehende Ähnlichkeit mit dem von ZANKER[7, 33] eingehend untersuchten einwertigen Acridinorangekation AO^+ zeigt. Die Kenntnis der weiteren Prototropiegleichgewichte des NR, und die sehr gute Übereinstimmung der Bandenlagen der längstwelligen Absorptionsbanden der verschiedenen prototropen Formen mit den aus wellenmechanischen Überlegungen folgenden theoretischen Werten erweist dann die volle Berechtigung der getroffenen Zuordnung.

Das NR^+-Kation unterliegt in stark saurer Lösung einem weiteren Prototropiegleichgewicht. Die Messungen für den p_H-Bereich von $p_H + 1{,}5 - 2{,}4$ sind in Abb. 3 dargestellt. Die längstwellige Absorptionsbande wird mit zunehmender Azidität unter Intensitätsverminderung zu längeren Wellen verschoben. Diese Veränderung ist nach einer empirischen Regel für die Anlagerung eines zweiten Protons typisch, sofern dadurch noch keine vollständige Protonenbeladung des Moleküls erreicht wird. Es kann sich daher bei dieser blauen Form des Neutralrots nur um die zweifach ionogene handeln. Das längstwellige Maximum liegt bei 16470 cm^{-1}. Der isosbestische Punkt des Gleichgewichts ist bei 17600 cm^{-1} gelegen. Der p_K wurde aus der p_H-Abhängigkeit der Extinktion von zehn, z. T. verschiedenen Banden angehörenden Wellenzahlen zu $p_K = 0{,}20 \pm 0{,}02$ bestimmt, entsprechend einer Gleichgewichtskonstanten von $6{,}31 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter. PROSZT[17] gibt ein Umschlagsintervall von p_H $-0{,}3$ bis $+1{,}0$ an, KÖLBEL[20] erhielt aus kolorimetrischen Messungen einen Wert von 2,8. MERETOJA[21] bestimmte die Basendissoziationskonstante mit $2 \cdot 10^{-15}$, dieser Wert würde einem p_K von $-0{,}7$ entsprechen. Er schreibt den Farbumschlag der Protonenbeladung der Aminogruppe zu.

Für die Anlagerung des zweiten Protons kommen die Dimethylaminogruppe, die stärker basisch ist als die Aminogruppe (vgl. auch CLARK und PERKINS[18]), und der Ringstickstoff in 9-Stellung in Frage.

[33] V. ZANKER, Z. physik. Chem. **200** (1952) 250.

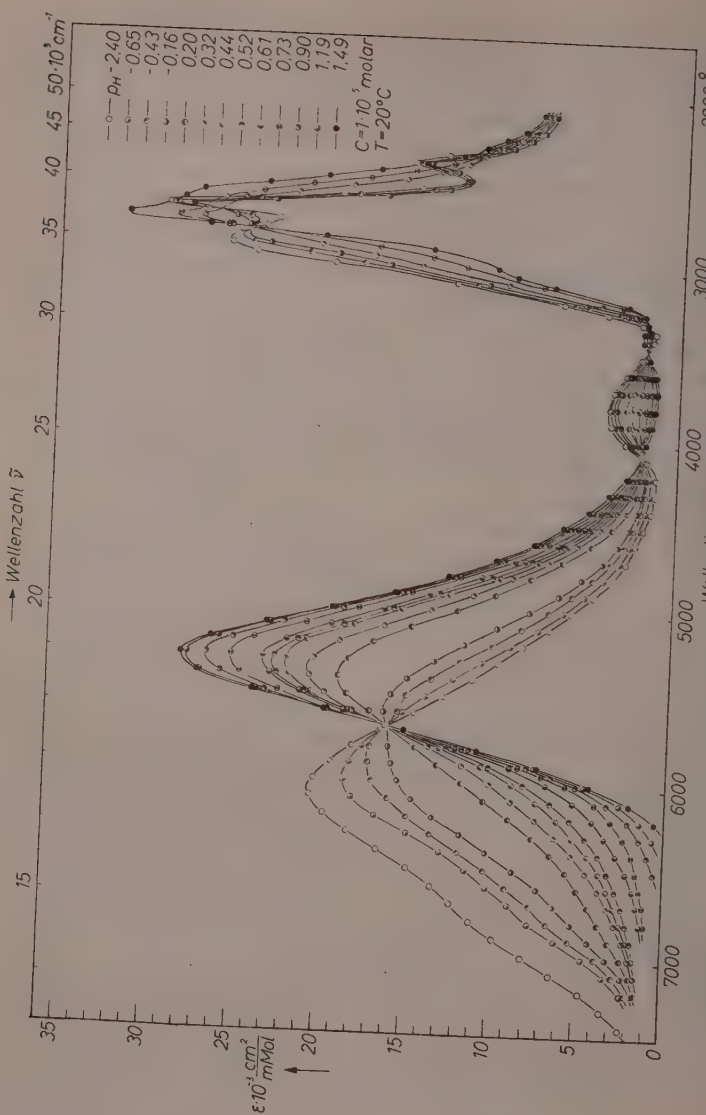

p_H -2.40
-0.65
-0.43
-0.16
0.20
0.32
0.44
0.52
0.61
0.73
0.90
1.19
1.49
C=1·10⁻⁵ molar
T=20°C
→ Wellenzahl $\tilde{\nu}$
15
20
25
30
35
40
45
50·10³ cm⁻¹
ε·10⁻³ cm²/mMol
35
30
25
20
15
10
5
0
7000
6000
5000
4000
3000
2000 Å
Wellenlänge λ

Abb. 3

Wie eine Analyse der Bandenlagen im UV jedoch zeigt, scheidet der letztere Fall aus. Die Absättigung des freien Elektronenpaars am Substituenten und der Übergang des Stickstoffs der Dimethylaminogruppe vom trigonalen in den tetraedrischen Bindungszustand unterbindet völlig die Resonanz mit dem chromophoren Ringsystem. Die längstwellige Bande zeigt den zu erwartenden Intensitätsabfall.

Die Spektren in stark schwefelsaurer Lösung sind in Abb. 4 dargestellt. Der Bereich umfaßt die Werte der H_0-Funktion von $-2{,}4$ bis $-8{,}4$. Mit zunehmender Azidität macht sich das Auftreten einer grünen Ionenform immer stärker bemerkbar. Der Farbumschlag nach grün wird bereits von LIEBERT[34] erwähnt. Der isosbestische Punkt des Gleichgewichts liegt bei 14040 cm^{-1}. Die Veränderungen am Spektrum sind qualitativ die gleichen, wie sie oben für die Anlagerung eines Protons, die noch nicht zur vollständigen Beladung führt, beschrieben sind: es findet eine langwellige, mit weiterer Intensitätsabnahme verbundene Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande statt. Es kann sich daher bei der grünen Ionenform nur um die dreifach ionogene handeln. Wie eine Betrachtung der Bandenlagen im kurzwelligen UV zeigt, erfolgt die Anlagerung des dritten Protons mit großer Wahrscheinlichkeit am Ringstickstoff in 9-Stellung. Der p_K der Umwandlung hat einen Wert von $-3{,}38 \pm 0{,}04$, dies entspricht einer Gleichgewichtskonstanten von $2{,}4 \cdot 10^3$ Mol/Liter.

Von der Konzentration der 10,4 molaren Schwefelsäure an beobachtet man mit steigender Azidität eine fortschreitende Verschiebung des isosbestischen Punktes bei 14040 cm^{-1}, verursacht durch eine für alle Wellenlängen annähernd prozentual gleichmäßige Abnahme der Intensität der längstwelligen Bande des NR^{+++}. Im H_0-Bereich von $-4{,}66$ bis $-8{,}4$ beträgt diese Abnahme rund 20%. Gleichzeitig findet eine Verschiebung des für das Gleichgewicht $NR^{++} + H^+ \rightleftharpoons NR^{+++}$ charakteristischen zweiten isosbestischen Punktes bei 21750 cm^{-1} auf 21100 cm^{-1} hin statt. Damit zeigt sich die Ausbildung eines weiteren Prototropiegleichgewichtes an. Da die vierfach ionogene Form vollständig mit Protonen beladen ist, wäre eine starke kurzwellige Verschiebung der längstwelligen Bande zu erwarten, welche empirische Regel ZANKER u. a. am Beispiel des zweifach ionisierten Monoaminoacridins bestätigt fand, dessen Spektrum mit demjenigen des Acridinions identisch ist. Die prozentual gleichmäßige Abnahme der längstwelligen Bande des NR^{+++} und das Fehlen eines neuen isosbestischen

[34] F. LIEBERT, Chem. Weekbl. 12 (1915) 1088.

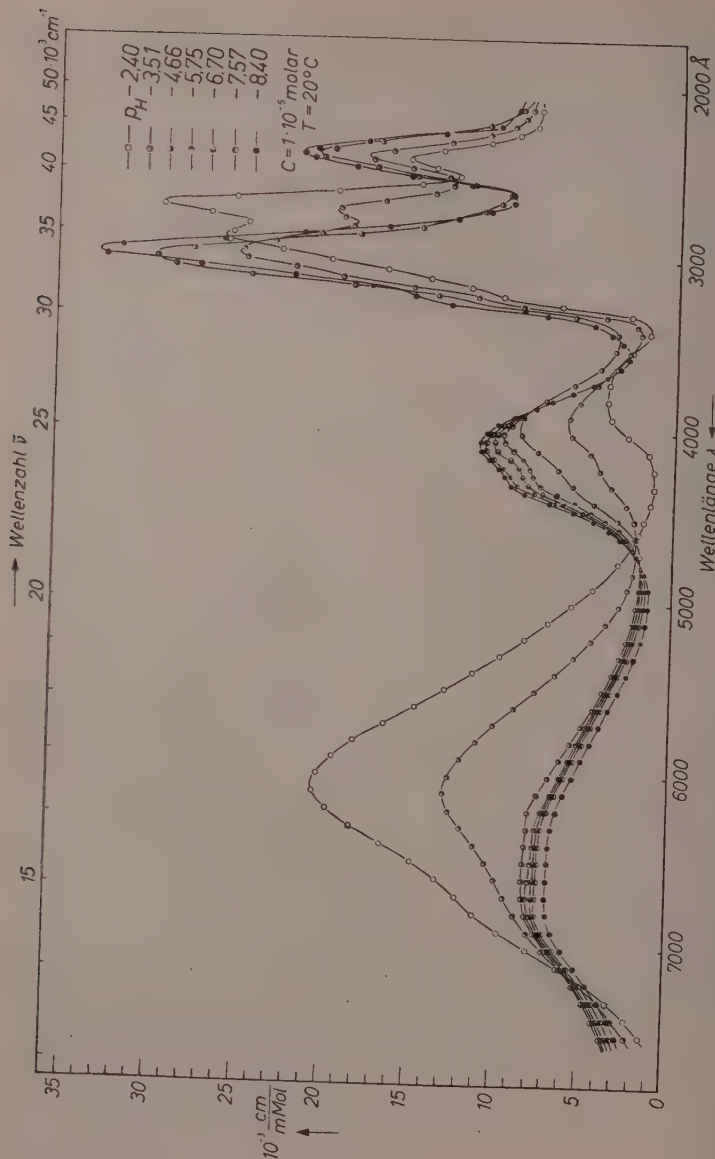

Wellenzahl $\bar{\nu}$
15
20
25
30
35
40
45
50·10³ cm⁻¹
p_H −2,40
−3,51
−4,66
−5,75
−6,70
−7,57
−8,40
C=1·10⁻⁵ molar
T=20°C
ε·10⁻³ cm/mMol
0
5
10
15
20
25
30
35
7000
6000
5000
4000
3000
2000 Å
Wellenlänge λ

Abb. 4

Punktes im langwelligen Spektralbereich deuten in der Tat darauf hin, daß die neuentstehende Ionenform der empirischen Regel folgt. Es kann sich daher nur um die vierfach positive Ionenform handeln. Der p_K dieses letzten Gleichgewichtes kann zu $-9{,}5$ abgeschätzt werden, was einer Gleichgewichtskonstanten von $7 \cdot 10^9$ Mol/Liter entsprechen würde.

Die fortlaufende Übereinstimmung der Veränderungen am Spektrum mit dem bei anderen Farbstoffen festgestellten Verhalten läßt die vorgenommenen Zuordnungen bestimmter Spektren zu bestimmten Ionenformen berechtigt erscheinen. Es erhebt sich damit die Frage nach der Struktur der Zwischenform. Die langwellige Verschiebung der Absorptionsbande, deren Auftreten sich bereits bei noch im Alkalischen liegenden p_H-Werten bemerkbar macht, deutet auf eine Protonenanlagerung hin, die nur schwache Intensitätserhöhung auf eine Störung der dadurch hergestellten Resonanzmöglichkeit. Derartige Verhältnisse sind in letzter Zeit wiederholt beobachtet worden[35].

Posse[36] beobachtete am 2, 4, 6 Triaminophenol beim Übergang vom zweifach positiven zum einfach positiven Kation das Auftreten einer neuen Bande, ohne zunächst eine Erklärung zu geben. Die Untersuchung weiterer 2, 4, 6 trisubstituierter Substanzen zeigte bei allen diesen Verbindungen die gleiche Erscheinung. Eine Deutung wird in einer Arbeit von Köhler und Scheibe gegeben[37]. Es wird festgestellt, daß beim symmetrischen Triaminobenzol ein Proton an einem Ring-C-Atom angelagert wird, wobei die entstehende langwellige Absorptionsbande einen Übergang vom aromatischen zum aliphatischen System anzeigt. Diese Deutung wird an Hand eines umfangreichen Materials gesichert.

Es besteht eine große Wahrscheinlichkeit dafür, daß beim Neutralrot ein gleichartiger Effekt auftritt. Der beobachteten Zwischenform käme damit eine Struktur zu, bei der der dimethylaminosubstituierte Ring chinoid zu formulieren ist, und am 5-C-Atom ein Proton angelagert ist. Dieses Proton dürfte bereits durch Wasserstoffbrückenbildung in Wechselwirkung mit dem 10-Ring-N-Atom treten und bei geringerer weiterer Aziditätssteigerung dort angelagert werden. Die Zwischenform wäre demnach eine mesomere Carbeniumgrenzform,

---

[35] Herrn Prof. Dr. Scheibe und Herrn Dr. Zanker möchte ich für die im folgenden gegebene Deutung des Befundes meinen aufrichtigen Dank sagen.

[36] R. Posse, Dissertation München, T. H. 1954.

[37] H. Köhler und G. Scheibe, Z. anorg. allg. Chemie, im Druck.

deren positive Ladung an der Dimethylaminogruppe und deren negative Ladung am 5-*C*-Atom lokalisiert ist, an welcher Stelle das Proton dann angelagert wird.

Die angenommene Deutung erklärt einmal den spektroskopischen Befund, zum anderen findet sie in den oben angeführten Fällen Parallelen.

Die Annahme des Auftretens HANTZscher Pseudobasen[38, 39] erscheint deshalb ausgeschlossen, weil diese Formen einmal im Alkalischen beständig sind, zum anderen aber bisher lediglich bei solchen Verbindungen beobachtet werden konnten, bei denen der 10-Ring-Stickstoff in quarternisierter Form vorliegt.

Abb. 5 gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen prototropen Formen des Neutralrots.

Untersuchung der Möglichkeiten einer relativen Bandenzuordnung zu den elektronischen Uebergängen

ZANKER[6] hat in einer ausführlichen Arbeit zeigen können, daß sich für die Spektren der sechsgliedrigen *N*-Heterocyclen und deren Entwicklung zu den Spektren der Acridinfarbstoffe eine relative Zuordnung der einzelnen Banden zu bestimmten elektronischen Übergängen treffen läßt. Diese Zuordnung wird durch eine auf Heterocyclen erweiterte Anwendung des von PLATT[40, 41, 42] behandelten freien Elektronenmodells ermöglicht, welches bei der Beschreibung der bei den isocyclischen Polyacenen mit zunehmender Katakondensation festzustellenden Spektrenveränderungen mit großem Erfolg angewendet werden konnte. Eine kurze Darstellung der Grundzüge der PLATTschen Theorie ist in der Arbeit von ZANKER enthalten, ebenso eine Besprechung inzwischen vorgenommener Erweiterungen und eine Diskussion der Ergebnisse neuerer Arbeiten. Die dort übernommenen Bezeichnungen werden auch im folgenden gebraucht.

ZANKER untersuchte u. a. die Gesetzmäßigkeiten, die sich durch die Einführung eines *N*-Heteroatoms in der Änderung der Spektren gegenüber den Voraussagen der PLATTschen Theorie für Isocyclen ergaben. Diese Änderungen dürften nach RUCH und BRÜCHNER[43] auf eine Störung der elektronischen Symmetrie zurückzuführen sein, die

[38] A. HANTZSCH und M. KALB, Ber. dtsch. Chem. Ges. **32** (1899) 3109.
[39] A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 1783.
[40] J. R. PLATT, J. chem. Physics **17** (1949) 484.
[41] H. B. KLEVENS und J. R. PLATT, J. chem. Physics **17** (1949) 470.
[42] J. R. PLATT, J. opt. Soc. America **43** (1953) 4.
[43] E. RUCH und H. J. BRÜCHNER, Z. Naturforsch. 8a (1953) 717.

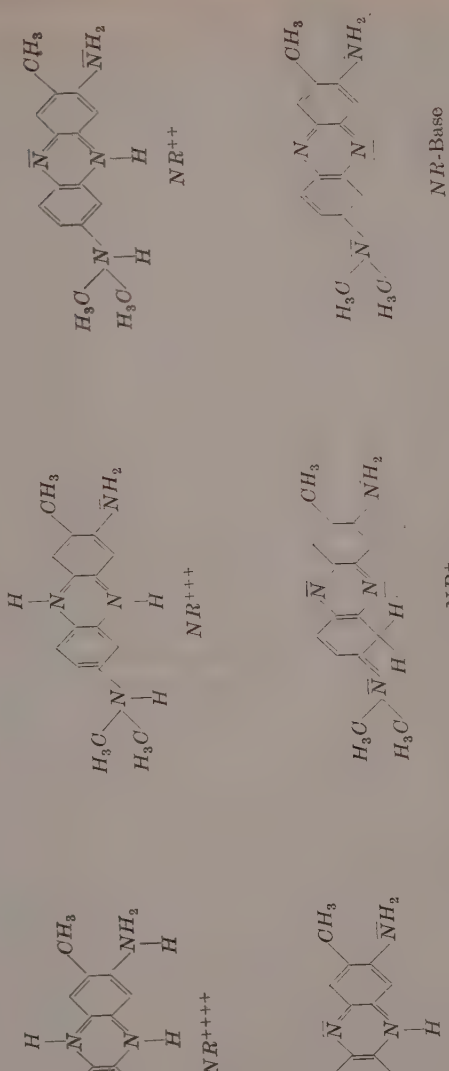


Abb. 5. Neutralrot, prototrope Formen

sich in einer Verringerung der zur Verdrehung der Knotenlagen der Wellenfunktion erforderlichen Energie durch das elektronegativere N-Atom auswirkt. Die beiden Singulett-Übergänge ^1L_a und ^1L_b werden von dieser Beeinflussung in verschiedener Weise betroffen. Die wenig strukturierten ^1L_a-Übergänge werden gegenüber den ^1L_a-Übergängen der Isocyclen gleicher Ringzahl um etwa 10—11 kcal, entsprechend einer Verschiebung um 4000 cm^{-1} auf geringere Wellenzahlen zu energetisch erniedrigt, während die an der feinen Strukturierung erkenntlichen ^1L_b-Übergänge lagekonstant erhalten bleiben. Die von ZANKER an zahlreichen Beispielen erläuterte Verknüpfung der Intensitäten der ^1L_a- und ^1L_b-Übergänge, für die er zunächst am Beispiel des AO^+-Kations die verschiedene Polarisation nachweisen konnte, zeigt einige bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten, die auch die anderen durch die Einführung des periodischen Potentials und der Querverbindungen im PLATTschen Modell in a- und b-Komponenten aufgespaltenen Zustände gleicher totaler Ringquantenzahl Q betreffen dürfte. Während die Lage der ^1L_a-Übergänge in erster Linie von der an der Resonanz beteiligten π-Elektronenzahl bestimmt zu sein scheint, gilt ein gleiches für die Abhängigkeit der Intensitäten dieser Übergänge von einem symmetriebestimmten Übergangsverbot. Bei den ^1L_b-Übergängen dagegen scheint die Lage der entsprechenden Banden in erster Linie durch die Symmetrieeigenschaften des Moleküls gegeben zu sein, während die Intensität in starkem Maße von der Anzahl resonanzbeteiligter π-Elektronen abhängt.

Protonenbeladung des Ring-N-Atoms verschiebt die ^1L_a-Übergänge weiter zu kleineren Wellenzahlen, während die ^1L_b-Übergänge lagekonstant erhalten bleiben, aber eine Intensitätserhöhung erfahren, die auf die Lockerung eines Symmetrieverbotes hinweist und die in vielen Arbeiten festgestellte Erfahrungstatsache bestätigt, daß sich aromatisch gebundener Ring-Stickstoff und Methinkohlenstoff spektroskopisch gleich verhalten. Erst durch Substitution werden die ^1L_b-Übergänge auf kleinere Wellenzahlen zu verschoben. Sowohl Amino- als auch Dimethylamino-Substitution verursachen eine energetische Erniedrigung der ^1L_b-Übergänge. Ferner konnte ZANKER zeigen, daß beim AO für die ^1L-Übergänge die Einschränkung hinsichtlich des Inversionsverhaltens besteht, wie es der PLATTschen Voraussage[40] entspricht.

Da der Einfluß der Einführung eines N-Heteroatoms somit annähernd bekannt ist, lassen sich gewisse Gesetzmäßigkeiten bei der

Einführung eines weiteren N-Heteroatoms erwarten. Bereits CRAIG und SHORT[29] weisen auf die große Ähnlichkeit der Normaltemperatur-UV-Spektren von Anthracen, Acridin und Phenazin hin. Für die Spektren des Neutralrots steht nach dem oben Gesagten zu erwarten, daß die ^1L_a-Übergänge um etwa 4000 cm^{-1} gegenüber denjenigen der entsprechenden iso-π-elektronischen Formen des AO verschoben sind, wobei sich dieser Energiebetrag der asymmetrischen Substitution des NR wegen und des Fortfalls des Dimethylierungs-Hyperkonjugationseffektes am aliphatisch gebundenen Stickstoff bei der einen Aminogruppe um 800 cm^{-1} für diejenigen prototropen Formen des NR verringern sollte, bei denen der Aminosubstituent noch nicht aus der Resonanz mit dem aromatischen π-Elektronensystem des Rings ausgeschieden ist. Da wegen der Gleichartigkeit von Ring-N-Atom und Methinkohlenstoff die Lage des ^1L_b-Übergangs von der Einführung des zweiten N-Heteroatoms in 9-Stellung unabhängig sein sollte, stünde ferner zu erwarten, daß die verschiedenen prototropen Formen des NR ihren ^1L_b-Übergang an energetisch gleicher Stelle liegen haben, wie diejenigen Formen des AO, bei denen analoge Symmetrieverhältnisse vorliegen. Es dürfte daher das Normaltemperatur-UV-Spektrum des ungeladenen NR-Moleküls weitgehende Ähnlichkeit mit dem Spektrum des ungeladenen AO-Moleküls aufweisen. Des weiteren wird zu prüfen sein, wie weit die Einführung des zweiten Heteroatoms die Symmetrieverhältnisse des Moleküls ändert und ob sich vielleicht auch beim Neutralrot das Wechselspiel der Intensitäten bei den ^1L_a- und ^1L_b-Übergängen wiederholt. Abb. 6 zeigt die Bandenlagen der verschiedenen prototropen Formen des NR und zum Vergleich eingezeichnet die aus der Arbeit von ZANKER entnommenen Werte für das AO. Normaltemperaturspektren lassen naturgemäß keine so scharfe Bandenfestlegung zu wie Tieftemperaturspektren, einzelne Banden machen sich lediglich als Inflexion bemerkbar. Nach dem eingangs Gesagten müßten im Diagramm solche Banden, die den von ZANKER versuchsweise den ^1L_a-, ^1L_b-, ^1B_a-, ^1M_a- und ^1B_b-Übergängen zugeordneten Banden analog sind, soferne sie einer a-Komponente angehören, bei den Banden der entsprechenden iso-π-elektronischen Formen des AO liegen, während die den b-Komponenten angehörigen Übergänge mit den Banden solcher Formen des AO verglichen werden, die gleiche Symmetriebedingungen aufweisen.

Man erkennt, daß die oben gemachten Voraussagen weitgehend befolgt werden, daß sich jedoch auch in einigen Punkten Abweichungen

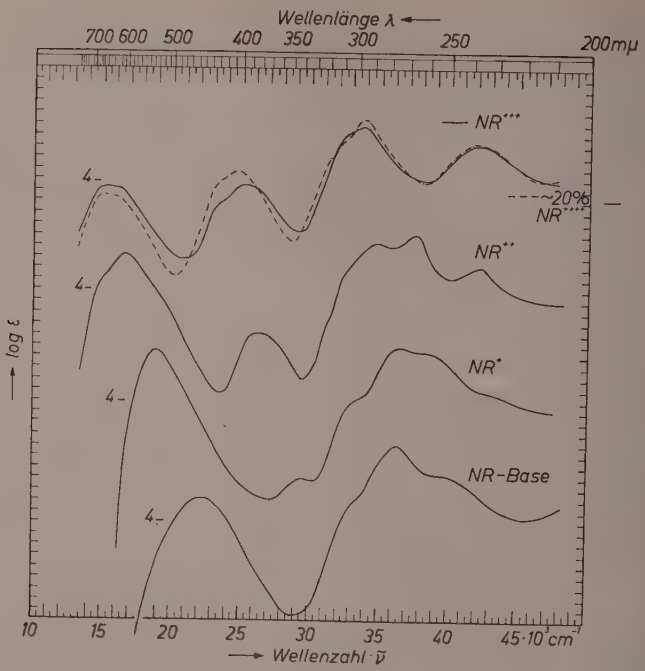

Wellenlänge λ
700 600 500 400 350 300 250 200mμ
NR***
~20% NR****
NR**
NR*
NR-Base
log ε
10 15 20 25 30 35 40 45·10³ cm⁻¹
Wellenzahl ν̃

Abb. 6a

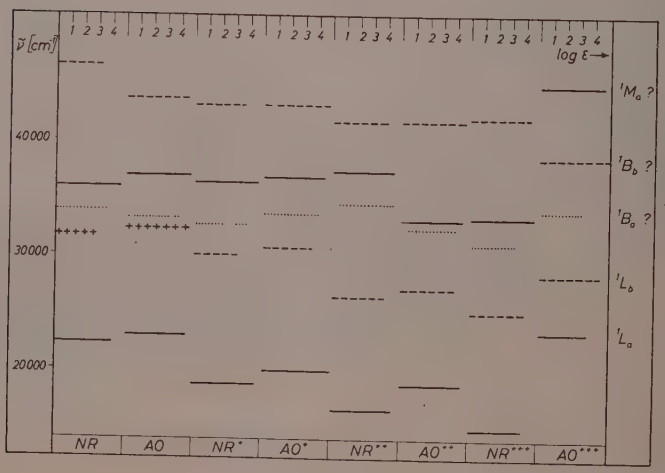

ν̃ [cm⁻¹]
1 2 3 4
log ε
40000
30000
20000
¹M_a ?
¹B_b ?
¹B_a ?
¹L_b
¹L_a
NR
AO
NR*
AO*
NR**
AO**
NR***
AO***

Abb. 6b

von dem durch die Theorie geforderten Verhalten zeigen, die noch zu diskutieren sein werden. Die längstwelligen Banden des NR sind unschwer als ^1L_a-Übergänge zu erkennen, sie sind um den zu erwartenden Betrag von 10—11 kcal langwellig verschoben. Die Reihenfolge der Protonenbeladung der auxochromen Gruppen scheint bis zum NR^{++} dieselbe zu sein, wie beim AO. Die nächstfolgenden kurzwelligen Banden sollen in reiner Analogiebetrachtung mit den entsprechenden Banden des AO betrachtet werden. ZANKER konnte für die nächste Bandengruppe die verschiedenartige Polarisation nachweisen und sie daran, wie an der bei Tieftemperatur scharf hervortretenden Feinstrukturierung als ^1L_b-Übergänge erkennen. Das noch zu beschreibende Wechselspiel der Intensitäten dieser Banden mit denen der ^1L_a-Übergänge auch beim Neutralrot ist ein Hinweis auf die Berechtigung zur Analogisierung der entsprechenden Banden des NR.

Die ^1L_b-Übergänge erscheinen jedoch gegenüber der theoretischen Lage bei etwas geringeren Wellenzahlen. Dieser Effekt kann einmal durch die unsymmetrische Substitution des NR oder aber durch eine ähnliche Ursache wie die von ZANKER am AO-Basenspektrum festgestellte Überlagerung des ^1L_b-Überganges durch einen n-π-Übergang im Sinne der PLATTschen Theorie[42] hervorgerufen werden. Die Bedingungen für das Auftreten eines solchen Überganges sind durch die Symmetrie des einsamen Elektronenpaares am Ringstickstoff in 9-Stellung gegeben.

Der ^1L_b-Übergang des AO^+ liegt bei 30750 cm^{-1}, derjenige des NR^+ dürfte bei 30000 cm^{-1} liegen. Für das zweiwertige Kation betragen die Werte 27000 cm^{-1} beim AO^{++} und 26200 cm^{-1} beim NR^{++}. Auch die übrigen Banden im UV zeigen eine ähnliche, halbquantitative Übereinstimmung und dürften den von ZANKER versuchsweise den ^1B_a-, ^1M_a- und ^1B_b-Übergängen zugeordneten Banden gleichzusetzen sein. Sie sind im Diagramm aus reinen Übersichtlichkeitsgründen in der von ZANKER gewählten Zeichenweise eingetragen. Von diesen Banden zeigt die dem ^1B_a-Übergang des AO analoge Bande die beim Übergang von einer Ionenform zur anderen auch beim AO ausgeprägten Verschiebungen zwar in stärkerem Maße, aber stets im gleichen Verschiebungssinne. Die Lage der Banden des NR^{+++} zeigt einmal durch die wiederum um 4000 cm^{-1} erniedrigte Lage des ^1L_a-Übergangs, daß es sich bei dieser Form tatsächlich um die dreifach ionogene handelt, zum anderen aber ergibt sich ein Hinweis darauf, daß das dritte Proton mit großer Wahrscheinlichkeit am 9-Ring-Stickstoff an-

gelagert wird. Während die den a-Komponenten zugehörigen Übergänge an Stellen liegen, die nach Vergleich mit dem iso-π-elektronischen AO^{++} zu erwarten sind, entsprechen die Übergänge der b-Komponenten ebenfalls der Lage der entsprechenden Übergänge des AO^{++}, woraus erhellt, daß das NR^{+++} dieselben Symmetrieeigenschaften wie das AO^{++} haben muß und somit nur das einsame Elektronenpaar am Substituenten noch nicht beladen ist. Gegen diese Annahme spricht die wiederum bei kleineren Wellenzahlen gelegene Bande des ^1L_b-Übergangs, für welchen Effekt die Überlagerung durch einen n-π-Übergang nicht mehr geltend gemacht werden kann. Andererseits ist durch die Beladung des Ringstickstoffs eine Vergrößerung des Übergangsmoments und auch eine langwellige Verschiebung zu erwarten.

Abschließend soll die eigenartige Verknüpfung der Intensitäten der ^1L_a- und ^1L_b-Übergänge betrachtet werden, die auch beim Neutralrot beobachtet werden kann. Die Einführung des zweiten Heteroatoms in symmetrischer Stellung bringt, wie sich zeigen wird, keine wesentlichen Abweichungen quantitativer Art mit sich.

Die PLATTschen Intensitätsregeln für Elektronenübergänge und die getroffenen Voraussagen über das Erkennen symmetrieverbotener bzw. -gestörter Übergänge ließen ZANKER die Annahme berechtigt erscheinen, daß beim symmetrischen Anthracen die Einschränkung bezüglich des Inversionsverhaltens gültig sei. Dieses Inversionsverbot hängt von der gegebenen Symmetrie der Wellenfunktion bezüglich Spiegelung bzw. Inversion am Symmetriezentrum ab und muß für das Anthracen einen erlaubten ^1L_a- und einen verbotenen ^1L_b-Übergang ergeben. Die Messung bestätigt die Voraussage mit einem log $\varepsilon = 3{,}9$—$4{,}0$ für den ^1L_a-Übergang und einem aus der homologen Betrachtung mit dem Benzol und dem Naphtalin folgenden Wert des log $\varepsilon = 2{,}0$—$2{,}3$ beim ^1L_b-Übergang. Die zentrale Symmetrie geht durch die Einführung des elektronegativeren N-Heteroatoms beim Acridin verloren, das Inversionsverbot erfährt dadurch eine Lockerung, und man kann direkt die Intensität des ^1L_b-Übergangs als Maß für die erfolgte Störung der Wellenfunktion verwenden. Der für den ^1L_b-Übergang festzustellende Anstieg des aus der homologen Betrachtung der Carbocyclen abgeleiteten Wertes des log $\varepsilon = 2{,}0$—$2{,}3$ beim Anthracen auf log $\varepsilon = 4{,}1$ beim Acridinmolekül wird jedoch durch Monosubstitution in schwachem, durch Bis-Substitution in starkem Maße rückgängig gemacht, so daß ZANKER zu dem Schluß kam, daß

Substitution in 3- bzw. 6-Stellung einen symmetrierenden Einfluß ausübt.

Aus dem eben Gesagten lassen sich einige Schlüsse auf die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse der erwähnten Übergänge beim Neutralrot ziehen. Geht man von der Voraussetzung aus, daß die symmetrische Einführung des zweiten N-Heteroatoms die zentrale Symmetrie beim Phenazin gegenüber dem Acridin wieder herstellt, so dürfte analog zum Anthracen ein erlaubter ^1L_a-Übergang und ein verbotener ^1L_b-Übergang resultieren. Eine Substitution in 3,6-Stellung müßte dann allerdings nicht wie bei den bis-substituierten Acridinderivaten einen symmetrierenden, sondern einen symmetriestörenden Einfluß ausüben, so daß für das bis-substituierte NR eine Störung der Zentralsymmetrie erfolgt. Für die untersuchten Acridinderivate konnte von Zanker der Einfluß der Substitution klar erkannt werden: die Asymmetrie ist beim Übergang vom Anthracen zum iso-π-elektronischen Acridinion am größten. Dieselbe Voraussage gilt für das ebenfalls iso-π-elektronische dreifach positive Acridinorangekation. Die abnehmende Protonenbeladung in weniger aziden Lösungen läßt dann mit zunehmend wirksam werdendem Substituenteneinfluß eine Zunahme des Symmetrieverbotes erwarten und die Entstehung eines zunehmend symmetrierten Zustandes, die sich in einer Erhöhung der Intensität des ^1L_a-Überganges äußert.

Analoge Betrachtungen für das Neutralrot ohne genügende Kenntnis der Verhältnisse beim Phenazingrundkörper und bei einigen einfacher substituierten Derivaten müssen verfrüht erscheinen. Die fortschreitende Abnahme der Intensitäten der ^1L_a-Übergänge mit zunehmender Protonenbeladung und der gleichzeitig zu beobachtende Anstieg der Intensitäten der ^1L_b-Übergänge bei den verschiedenen prototropen Formen des Neutralrots deuten nämlich darauf hin, daß bei diesem Farbstoff weitgehend „acridinderivat-ähnliche" Verhältnisse vorliegen und das 9-Ring-N-Atom die zentrale Symmetrie nicht in dem theoretisch zu erwartenden Maße gegenüber einem entsprechend substituierten Acridinderivat wieder herstellt. Ergänzende Untersuchungen am Phenazin sind von Zanker in Aussicht gestellt. Sollten diese Messungen die absolute Gleichartigkeit von 9-Ring-N-Atom und 10-Ring-N-Atom ergeben, so kann die erste Protonenanlagerung am 10-Ring-N-Atom des Neutralrots nicht, wie es beim AO der Fall ist, als symmetrierestaurierender Vorgang angesehen werden, sondern muß eine Symmetriestörung ergeben. Die beim bis-substituierten Neutral-

rot bis dahin symmetriestörenden Substituenten üben dann einen gegenteiligen Einfluß aus und es sind wieder acridinderivatähnliche Verhältnisse zu erwarten: mit zunehmender Substituentenprotonenbeladung ein zunehmendes Übergangsverbot für den ^1L_a-Übergang und eine erhöhte Intensität des ^1L_b-Übergangs. Wird durch Protonenbeladung des 9-Ring-N-Atoms — immer unter Beachtung der oben getroffenen Feststellungen — die Zentralsymmetrie wieder hergestellt, so übt der noch unbeladene Substituent wiederum einen symmetriestörenden Einfluß aus und ein weiter verstärktes Übergangsverbot für den ^1L_a-Übergang, verbunden mit einer weiter gesteigerten Intensität des ^1L_b-Übergangs sind die Folge.

Eine Entscheidung zwischen den beiden diskutierten Möglichkeiten kann vorerst nicht getroffen werden, in jedem Falle zeigen die Bandenintensitätsvariationen die für das Erkennen inversionseingeschränkter Übergänge erforderlichen Charakteristika.

Der Verfasser möchte dem Direktor des Botanischen Institutes der Justus Liebig-Hochschule zu Gießen, Herrn Prof. Dr. von DENFFER, seinen aufrichtigen Dank für das entgegengebrachte Verständnis sagen. Sein ganz besonderer Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. SCHEIBE und Herrn Dr. ZANKER für die so lehrreichen Diskussionen und die erwiesene Gastfreundschaft. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die apparative Unterstützung gedankt.

Aus dem Botanischen Institut der Justus Liebig-Hochschule Gießen

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, 95—105 (1956)

Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot (II)

Das Assoziationsverhalten in wäßriger Lösung

Von

PETER BARTELS

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 18. 5. 56)

Für die einwertigen Kationen NR^{+} des Phenazinfarbstoffes Neutralrot wird der Nachweis einer reversiblen Assoziation zu Dimeren erbracht. Bei Konzentrationen $> 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l werden höhere Assoziate gebildet, welche sich mit großer Wahrscheinlichkeit als Tetramere erweisen. Eine Temperaturänderung um 80°C ruft dieselben Änderungen am Spektrum hervor wie eine Konzentrationsänderung um etwa eine Zehnerpotenz. Die interessierenden thermodynamischen Größen wie Assoziationskonstante, freie Dimerisationsenergie, Dimerisationswärme und Dimerisationsentropie werden errechnet. Für das zweiwertige Kation NR^{++} kann ebenfalls eine Assoziation nachgewiesen werden, deren Gleichgewicht sich jedoch erst bei Konzentrationen $> 10^{-4}$ molar merklich auswirkt. Das Neutralrot zeigt ein Verhalten, welches weitgehende Analogien zu dem von ZANKER ausführlich untersuchten Acridinorange aufweist. Die hier mitgeteilten Messungen dienen der Ergänzung der als Teil I erschienenen Arbeit über die Prototropiegleichgewichte und Normaltemperaturspektren des Neutralrots im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.

Untersucht wurde die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums des NR^{+}-Kations im Bereich von $1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l und von 1°C bis 80°C. Die Messungen wurden mit einem Zeißschen Spektralphotometer *MQ* 4 durchgeführt, dessen Küvettenkammer mit Hilfe eines Umlaufthermostaten auf ± 0,5°C konstant temperiert werden konnte. Für die konzentrierteren Lösungen fand der SCHEIBEsche Küvettensatz Verwendung. Als Puffer diente *K*-*Na*-Phosphatpuffergemisch nach SÖRENSEN. Bei p_H 2 liegt der Farbstoff quantitativ als einwertiges Kation vor. Für das NR^{++}-Kation wurden alle Messungen in 44,1 gewichtsprozentiger H_2SO_2 ausgeführt, welche nach der Molaritäts-*H*-Kurve von HAMMET[1] und SCHWARZEN-

[1] L. P. HAMMET und A. J. DEYRUP, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 2721.

BACH[2, 3] einen p_H von $-2{,}4$ besitzt, bei welcher Azidität der Farbstoff fast ausschließlich in Form des NR^{++} vorliegt. Nähere Angaben über die Reinigung des Farbstoffs und die Herstellung der Lösungen finden sich in der oben erwähnten Arbeit[4]. Die Auswertung der hier mitgeteil-

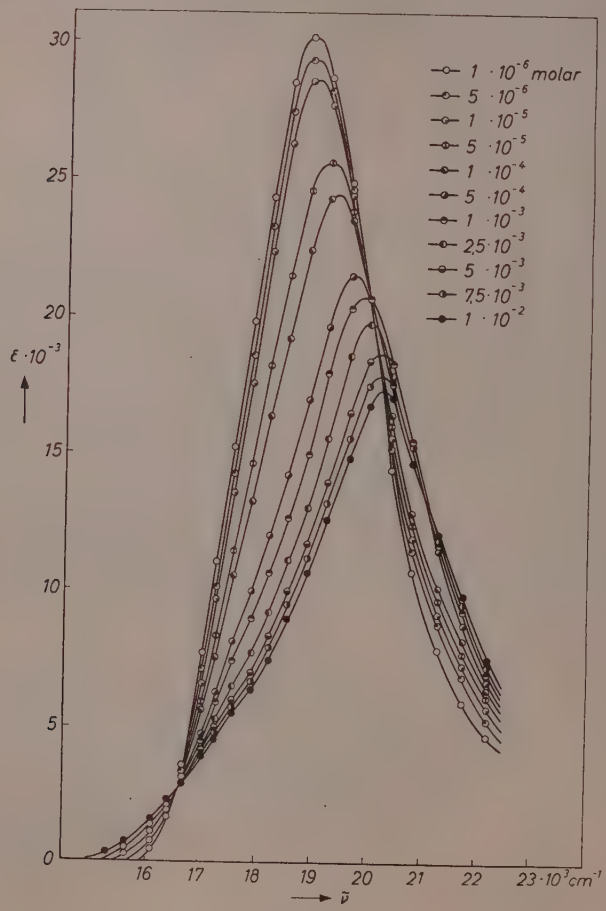


Abb. 1

[2] G. SCHWARZENBACH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941) 40.
[3] G. SCHWARZENBACH, Z. physik. Chem., Abt. A **176** (1936) 133.
[4] P. BARTELS, Z. physik. Chem. Neue Folge **9** (1956) 74.

ten Meßergebnisse erfolgte in allen Fällen in direkter Anlehnung an die von ZANKER[5, 6] angewandten Verfahren.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Absorptionsspektrums des NR^{+}-Kations zeigt Abb. 1, diejenige des NR^{++}-Kations ist in Abb. 2 dargestellt. In beiden Fällen zeigt sich ein qualitativ gleiches Verhalten. Mit steigender Konzentration wird das Maximum unter gleichzeitiger Verminderung des ε_{max} auf höhere Wellenzahlen zu verschoben. Die isosbestischen Punkte bei 16550 cm^{-1} bzw. 13650 cm^{-1} deuten auf konzentrationsabhängige Gleichgewichte hin, deren größte Veränderlichkeit für das NR^{+}-Kation bei Konzentrationen um $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, beim NR^{++}-Kation jedoch erst bei Konzentrationen $> 10^{-3}$ molar

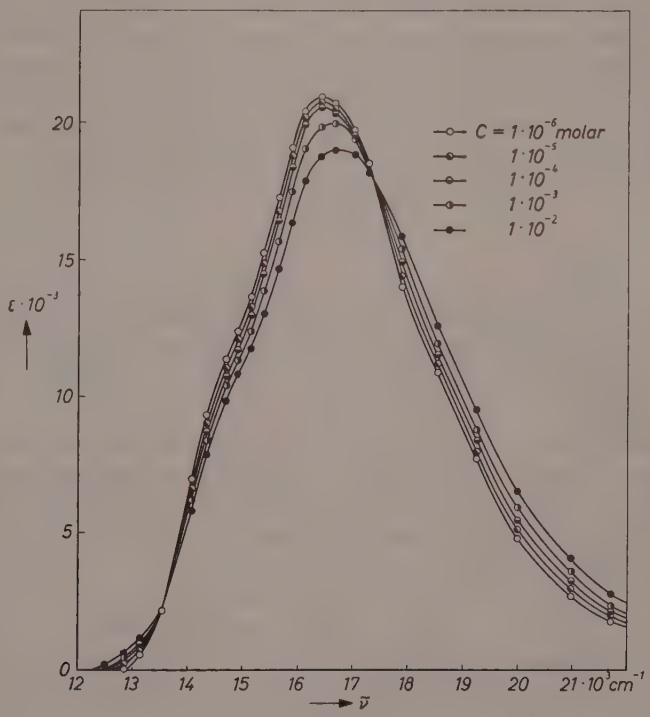


Abb. 2

[5] V. ZANKER, Z. physik. Chem. **199** (1952) 4.
[6] V. ZANKER, Z. physik. Chem. **200** (1952) 250.

vorliegt. Das BEERsche Gesetz ist im Gegensatz zu Angaben KÖLBELS[7] (kolorimetrische Messung) beim NR^+ erst bei Konzentrationen $<$ 10^{-6} molar, und in angenäherter Form für das NR^{++} bei Konzentrationen $< 10^{-4}$ molar erfüllt.

Das Neutralrot zeigt damit ein Verhalten, das zumindest in qualitativer Hinsicht demjenigen zahlreicher assoziierender Farbstoffe ähnlich ist, und wie es beispielsweise für die Doppelionen bildenden Farbstoffe Thionin und Methylenblau von RABINOWITSCH und EPSTEIN[8], für das Acridinorange von ZANKER[5,6] eingehend untersucht worden ist. Eine quantitative Prüfung an Hand der vorliegenden Meßdaten erschien nur für das NR^+ möglich.

Es kann demnach auch für das Neutralrot bis zu mittleren Konzentrationen ein Gleichgewicht $NR^+ + NR^+ \rightleftharpoons NR_2^{++}$ angenommen werden. SCHEIBE[9] und ECKER[10] zeigten am Beispiel des Pseudoisocyanins, daß ein sicherer Schluß auf die Bildung von Doppelionen nur aus der Absinkfunktion der monomeren Bande möglich ist. Der Nachweis der Dimerenbildung kann nach ZANKER[5] folgendermaßen geführt werden: bezeichnet man mit x die Anzahl der zu einem Assoziat A zusammentretenden Monomeren, so lautet das MWG:

$$\frac{(c_{NR^+})^x}{c_A} = K\,.$$

Darin bedeuten c_{NR^+} die Konzentration der Monomeren, c_A die des Assoziats. Es ist ferner die Gesamtkonzentration $c_0 = xc_A + c_{NR^+}$. Die Konzentrationsabhängigkeit des Monomerenanteiles kann aus der dem Monomeren zuzuordnenden Bande bei 18760 cm^{-1} ermittelt werden.

Nimmt man nun x in einem gewissen Konzentrationsbereich als konstant an und trägt $xc_A = c_0 - c_{NR^+}$ in logarithmischem Maßstab gegen c_{NR^+} auf, so läßt sich x aus der Neigung der Kurve entnehmen, die sich für mittlere Konzentrationen praktisch als Gerade ergibt. Wie Abb. 3 zeigt, kann damit für das Neutralrot die Dimerenbildung in der ersten Assoziationsstufe als nachgewiesen gelten.

Zur Ermittlung der Monomerenkonzentration wurde $\varepsilon_{18760\,cm^{-1}}$ gegen c aufgetragen und auf den Wert für ∞ Verdünnung, sowie unter Berücksichtigung der kurzwelligen Überlagerung auf den Endwert für

[7] H. KÖLBEL Z. Naturforsch. **3b** (1948) 442.

[8] E. RABINOWITSCH und L. EPSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 69.

[9] G. SCHEIBE, Kolloid-Z. **82** (1938) 1.

[10] H. ECKER, Kolloid-Z. **92** (1940) 1.

hohe Konzentrationen extrapoliert. Nimmt man in einem gewissen Konzentrationsbereich eine ausschließliche Dimerenbildung an, so erhält man die Dissoziationskonstante des Dimerengleichgewichtes aus

$$\frac{NR_2^{++}}{(NR^+)(NR^+)} = K_D.$$

$\varepsilon_{18\,760\,\mathrm{cm}^{-1}}$ beträgt für ∞ Verdünnung 30 200 cm²/mMol, der Endwert für Sättigungskonzentration wurde zu 9800 cm²/mMol bestimmt. Die berechneten $K_{D\,20}$-Werte sind in Tab. 1 zusammengefaßt, in welcher außerdem die nach der Beziehung $\Delta F = RT \ln K_D$ berechneten Werte für die freie Dimerisationsenergie aufgeführt sind.

Damit kann die mittlere Dimerendissoziationskonstante $K_{D\,20}$ aus den Werten für die geringeren Konzentrationen mit $4{,}85 \cdot 10^3$ Liter/Mol, entsprechend einer mittleren Assoziationskonstanten $1/K_D$ von $2{,}06 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter, und die mittlere freie Dimerisationsenergie mit 4,93 kcal/Mol angegeben werden. Die für die hohen Konzentrationen ansteigenden $K_{D\,20}$-Werte deuten auf die Bildung höherer Assoziate

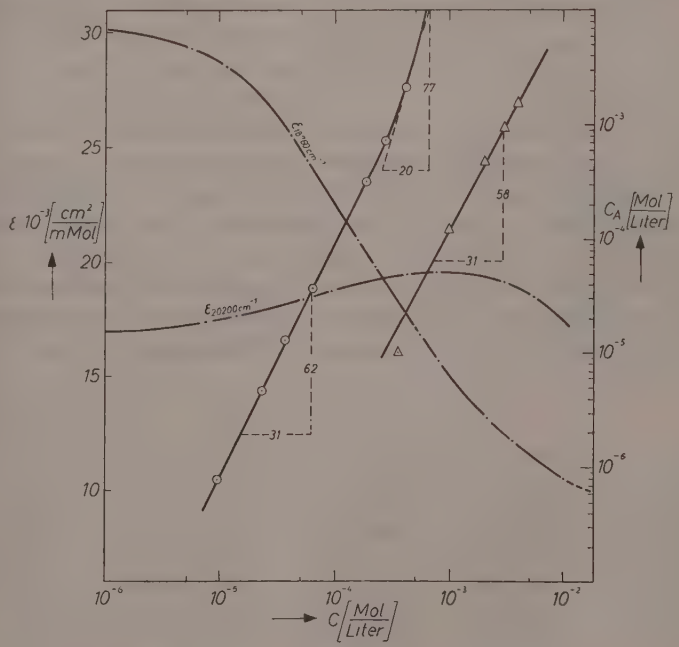


Abb. 3

hin. Zur Untersuchung der Verhältnisse bei hohen Konzentrationen wurden im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Zwischenkonzentrationen gemessen. Zur Ermittlung der Kenngrößen der höheren Assoziate wurde nach der Auswertmethode von ZANKER[6] vorgegangen. Wie Abb. 3 zeigt, fällt das Verhältnis 1 : 2, welches die Bildung von Dimeren anzeigte, bei Konzentrationen $> 10^{-3}$ Mol/l stetig ab und erreicht bei der höchsten gemessenen Konzentration $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l einen Wert von annähernd 1 : 4, der auf die Bildung von Tetrameren hinweist. Wie jedoch eine kritische Betrachtung zeigt, hängt das erwähnte Verhältnis in sehr starkem Maße von dem extrapolierten Endwert der monomeren Bande ab, eine Fehlerquelle, auf die auch schon ZANKER eindringlich hinweist. Es möge daher nicht unerwähnt bleiben, daß bei nur geringer Variation der dem Dimeren zugeordneten Maximums-Wellenzahl oder durch nur sehr geringe Änderung des extrapolierten Endwertes Verhältniswerte von 1 : 1,65 bis 1 : 2,1 erhalten werden können.

Extrapoliert man nunmehr für die kurzwellige, dem Dimeren zugeordnete Bande auf den Endwert für ∞ Verdünnung und berücksichtigt den jeweiligen, konzentrationsabhängigen Absorptionsanteil der Monomeren, so zeigt sich, daß das Ansteigen dieser Bande bis zu Konzentrationen von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l der in Tab. 1 aufgeführten Dimerenkonzentration proportional ist. Der Minimalwert für $\varepsilon_{20\,200\ cm^{-1}}$ wurde zu 17 000 cm²/mMol bestimmt. Subtrahiert man von den in Abb. 3 ebenfalls dargestellten Werten des $\varepsilon_{20\,200\ cm^{-1}}$ den jeweiligen Monomerenanteil, so läßt sich die Absoluthöhe der dimeren Bande für den Fall vollkommener Dimerisation berechnen. Dieser Wert beträgt 21 080 cm²/mMol $\pm$ 500. Er stellt einen aus dem Dimerenanteil bei den Konzentrationen $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l berechneten Mittelwert dar. Da die Absoluthöhe der monomeren Bande bei

Tabelle 1

c_0	c_{mono}	c_{dim}	K_{D20}	ΔF kcal/Mol
$5 \cdot 10^{-6}$	$4{,}77 \cdot 10^{-6}$	$1{,}15 \cdot 10^{-7}$	$5{,}05 \cdot 10^{3}$	4,96
$1 \cdot 10^{-5}$	$9{,}20 \cdot 10^{-6}$	$4{,}00 \cdot 10^{-7}$	$4{,}73 \cdot 10^{3}$	4,92
$5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}70 \cdot 10^{-5}$	$6{,}50 \cdot 10^{-6}$	$4{,}75 \cdot 10^{3}$	4,92
$1 \cdot 10^{-4}$	$6{,}25 \cdot 10^{-5}$	$1{,}87 \cdot 10^{-5}$	$4{,}78 \cdot 10^{3}$	4,93
$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}83 \cdot 10^{-4}$	$1{,}59 \cdot 10^{-4}$	$4{,}78 \cdot 10^{3}$	4,93
$1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}70 \cdot 10^{-4}$	$3{,}65 \cdot 10^{-4}$	$5{,}02 \cdot 10^{3}$	4,95
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	$6{,}56 \cdot 10^{3}$	5,11

18760 cm^{-1} einen Wert von 30200 cm^2/mMol erreichte, zeigt sich auch hier eine Analogie zum Acridinorange, da sich für beide Farbstoffe ein Oscillatorenstärkeverhältnis der monomeren zur dimeren Bande von annähernd 3 : 2 ergibt.

Die dimere Bande erreicht jedoch den errechneten Endwert nicht, sondern durchläuft ein bedeutend tiefer gelegenes Maximum, um dann wieder abzufallen. Aus der Absinkfunktion dieser Bande muß sich die dieses Absinken bewirkende Bildung der höheren Assoziate nachweisen lassen. Bezeichnet man mit yc_A den ins höhere Assoziat umgewandelten Konzentrationsanteil, so gilt: $yc_A = c_0 - c_{mono} + 2\, c_{dim}$. Es ergibt sich c_{dim} aus der Differenz zwischen gemessener Bandenhöhe und dem Monomerenanteil dieser Bande.

Tabelle 2

c_0	c_{mono}	c_{dim}	$c_{mono} + 2c_{dim}$	ycA
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	$3{,}60 \cdot 10^{-4}$	$9{,}90 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$9{,}90 \cdot 10^{-4}$	$2{,}38 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}03 \cdot 10^{-3}$	$4{,}52 \cdot 10^{-3}$	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$
$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}02 \cdot 10^{-3}$	$6{,}54 \cdot 10^{-3}$	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$4{,}00 \cdot 10^{-3}$	$8{,}40 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$

Auftragen von yc_A gegen c_{dim} in logarithmischem Maßstab liefert den neuen Assoziationsgrad als Neigung der Kurve gegen die Abszisse. Wie Abb. 3 zeigt, ergibt sich wiederum ein Verhältnis von nahezu 1 : 2, so daß die Bildung von Tetrameren als sehr wahrscheinlich gelten kann. Der gemachte Vorbehalt ist durch die schwierige Festlegung der Lage der dimeren Bande beim Neutralrot und durch die Tatsache begründet, daß der Nachweis auf zweifach extrapolierten Werten beruht.

Tabelle 3 bringt die Werte der Tetramerendissoziationskonstanten und die berechneten Werte der freien Energie des Gleichgewichts $NR_2^{++} + NR_2^{++} \leftrightharpoons NR_4^{4+}$.

Tabelle 3

c_0	c_{dim}	c_{tetra}	$K_{tetra\ 20}$	ΔF kcal/Mol
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}60 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}9 \cdot 10^{1}$	1,71
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$9{,}90 \cdot 10^{-4}$	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0 \cdot 10^{1}$	1,97
$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}03 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$2{,}9 \cdot 10^{1}$	1,96
$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3{,}02 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}6 \cdot 10^{1}$	1,89
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$4{,}00 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{1}$	1,87

Der Mittelwert der Dissoziationskonstanten dieses Gleichgewichts beträgt $2{,}58 \cdot 10^1$ Liter/Mol, der Betrag der freien Energie der Tetramerenbildung aus zwei Dimeren im Mittel 1,88 kcal/Mol.

Die im zugänglichen Konzentrationsgebiet für das NR^{++}-Kation angestellten Messungen lassen keine derartige Auswertung zu. Es kann daher nur eine Abschätzung des Assoziationsgrades versucht werden. Nimmt man — unter ausdrücklichem Hinweis darauf, daß es sich um eine unbewiesene Annahme handelt — in Analogie zum Acridinorange und zum NR^{+}-Kation ein Oscillatorenstärkeverhältnis der

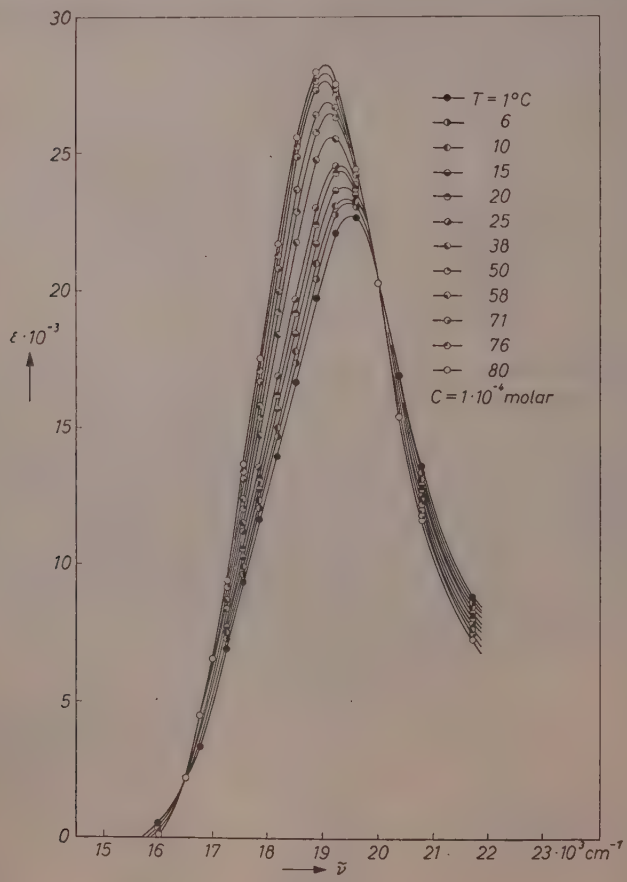


Abb. 4

„monomeren“ zur „dimeren“ Bande von 3 : 2 an und nimmt die Auswertung wie für das NR^+-Kation beschrieben vor, so erhält man beim logarithmischen Auftragen von xc_A gegen c_{mono} eine Steigung der Kurve von 1 : 1,6 bis 1 : 1,84. Bedenkt man, daß es sich im Konzentrationsgebiet von 10^{-3} bis 10^{-2} Mol/l um Konzentrationen handelt, bei denen das NR^{++} noch weitgehend in monomerer Form vorliegt, so wird die mangelnde Linearität der Kurve verständlich. Das abgelesene Verhältnis kann daher lediglich als Hinweis auf ein zu vermutendes Dimerengleichgewicht gewertet werden.

Die Meßergebnisse zur Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums des NR^+-Kations sind in Abb. 4 dargestellt. Eine Temperaturänderung um 80°C verursacht dieselben Veränderungen am Spektrum wie eine Konzentrationsänderung um etwa eine Zehnerpotenz. Die Dissoziationskonstante des Dimerengleichgewichtes wurde als Funktion der Temperatur errechnet. Die errechneten Werte von K_D (T), der freien Dimerisationsenergie ΔF, der Dimerisationsentropie und der Dimerisationswärme, welche nach der Beziehung

$$\Delta Q = RT^2 \frac{d \ln K_D}{d T}$$

ermittelt wurde, sind in Tab. 4 angegeben.

Es ergeben sich folgende Mittelwerte:

$\Delta F = 4{,}85$ kcal/Mol
$\Delta Q = 6{,}47$ kcal/Mol
$\Delta S = 5{,}26$ cal/Mol

Tabelle 4

°C	$K_D(T)$	ΔF kcal/Mol	ΔQ kcal/Mol	$\Delta Q - \Delta F$ kcal/Mol	ΔS cal/Mol
1	$1{,}05 \cdot 10^4$	5,03	6,72	1,69	6,2
6	$8{,}61 \cdot 10^3$	5,01	6,50	1,49	5,3
10	$7{,}24 \cdot 10^3$	5,00	6,55	1,55	5,5
15	$5{,}96 \cdot 10^3$	4,97	6,45	1,48	5,2
20	$4{,}78 \cdot 10^3$	4,93	6,50	1,57	5,3
25	$4{,}03 \cdot 10^3$	4,91	6,44	1,53	5,1
38	$2{,}45 \cdot 10^3$	4,97	6,40	1,42	4,6
50	$1{,}66 \cdot 10^3$	4,75	6,45	1,70	5,3
58	$1{,}30 \cdot 10^3$	4,71	6,30	1,59	4,8
71	$9{,}02 \cdot 10^2$	4,65	6,40	1,75	5,1
76	$7{,}76 \cdot 10^2$	4,61	6,45	1,84	5,3
80	$7{,}00 \cdot 10^2$	4,60	6,50	1,90	5,4

Die Zunahme der für die tieferen Temperaturen gemessenen Werte deutet ebenfalls auf die oben stark gestützte Annahme eines Tetramerengleichgewichtes hin.

Die am NR^+-Spektrum in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur zu beobachtenden Veränderungen entsprechen so weitgehend dem bei anderen Farbstoffen festgestellten Verhalten, daß eine Anwendung der für diese Farbstoffe entwickelten Theorien berechtigt erscheint. Die Assoziationstendenz des NR^+-Kations ist, die die Dimerendissoziationskonstante von $4{,}85 \cdot 10^3$ Liter/Mol zeigt, schwächer als die des Acridinorangekations, dessen Dimerendissoziationskonstante $2{,}2 \cdot 10^4$ Liter/Mol beträgt. Auch macht sich die Entstehung der höheren Assoziate erst bei größeren Konzentrationen als beim Acridinorange bemerkbar.

Als den Assoziationseffekt verursachende Kräfte sind die LONDONschen Dispersionskräfte anzusehen[11, 12], auf deren Bedeutung für die Assoziation flächiger Farbstoffmoleküle bereits KORTÜM[13] hingewiesen hat. Die COULOMBschen, eine Abstoßung bewirkenden Kräfte kommen — zumindest beim NR^+-Kation — der hohen DK des Lösungsmittels Wasser wegen nicht zur Geltung. Die kurzwellige Verschiebung der Absorptionsbande kommt nach FÖRSTER[14] durch eine rein elektronische Kopplung der Elektronenoscillatoren der zu einem Dimeren vereinigten Einzelmoleküle zustande, welche ein Übergangsverbot für den asymmetrischen Schwingfall bedingt. Wie ZANKER[5, 6] in sehr umfassenden Untersuchungen zum Absorptions- und Emissionsverhalten des Acridinorangekations zeigen konnte, ist das Verhalten dieses Farbstoffs, wie die aus Tieftemperaturmessungen erhaltenen Ergebnisse es fordern, nur teilweise nach der FÖRSTERschen Theorie zu verstehen. Dagegen führt der experimentelle Befund, daß die kurzwellige Vorbande des Monomeren bei Konzentrationssteigerung lediglich proportional zur Dimerenkonzentration in der Intensität, nicht aber in der Lage verändert wird, und die Annahme, daß die π-Elektronen an der Atombindung beteiligt sind, zu einer widerspruchsfreieren Deutung des Farbstoffverhaltens in Absorption und Emission nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip[15, 16]. Die Intensitätsänderung der Banden

[11] F. LONDON, Z. Physik **63** (1930) 245.
[12] F. LONDON, Z. physik. Chem., Abt. B **11** (1930) 222.
[13] G. KORTÜM, Z. physik. Chem., Abt. B **33** (1936) 1.
[14] TH. FÖRSTER, Naturwissenschaften **33** (1946) 166.
[15] J. FRANCK, Z. physik. Chem. **120** (1926) 144.
[16] G. SCHEIBE und V. ZANKER, Z. Physik. **133** (1952) 244.

dürfte nach dieser Vorstellung durch die Veränderung der Gleichgewichtslage der Kerne — veranlaßt durch die zwischenmolekulare Wechselwirkung bei der Assoziation — im Anregungszustand verursacht werden, die zu einer Änderung der Kopplung von Elektronen- und Kernschwingung führt. Zu der rein elektronischen Kopplung muß also zur vollständigen Deutung des Absorptions- und Emissionsverhaltens dieses Farbstoffes eine Elektronen-Kernschwingungskopplung treten, wie sie bereits von SCHEIBE und FRÖMEL[17] zur Deutung der Absorptionseigenschaften des Pinacyanol-Kations angenommen wurden.

Die am NR^+-Spektrum zu beobachtende Verschiebung der dimeren Bande ist jedoch zu gering, um entscheiden zu können, ob die kurzwellige Bande ein ausschließliches Charakteristikum des Dimeren darstellt oder auch für das Monomere anteilig ist und dann als leichte Schulter in der Absorptionskurve auch bei sehr starker Verdünnung erhalten bleibt. Es kann daher auf Grund der hier vorgelegten Messungen nicht entschieden werden, ob sich für das Neutralrot ähnliche Verhältnisse ergeben oder ob eine rein elektronische Kopplung im FÖRSTERschen Sinne vorliegt.

Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des NR^+-Spektrums diente in erster Linie dem Zweck, Meßunterlagen für eine mikrospektrographische Messung der Aufnahme und Speicherung des Neutralrots durch lebende Zellen zu ergeben.

Herrn Prof. Dr. VON DENFFER möchte ich für seine immerwährende Förderung und das der Arbeit entgegengebrachte große Interesse, Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE und Herrn Dr. V. ZANKER für die lehrreichen Diskussionen herzlich danken. Desgleichen gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte apparative Unterstützung.

Aus dem Botanischen Institut der Justus Liebig-Hochschule Gießen

[17] G. SCHEIBE und W. FRÖMEL, Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik, herausgegeben von EUCKEN und WOLF, Bd. 9/IV, S. 154, Leipzig 1936.

[18] P. BARTELS und H. O. SCHWANTES, in Vorbereitung.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, 106—126 (1956)

Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen in den flüssigen ternären Systemen *Au-Cd-Hg* und *Au-Zn-Hg*

Von

HERMANN HARTMANN und KARL SCHÖLZEL

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 26. 5. 56)

Zusammenfassung

Die in den verdünnten flüssigen Amalgamen *Au–Cd–Hg* und *Au–Zn–Hg* vorliegenden Bildungsgleichgewichte von *AuCd* und *AuZn* wurden einschließlich ihrer Temperaturabhängigkeit untersucht und die thermodynamischen Reaktionsgrößen bestimmt. Die zur Einstellung der Gleichgewichte führenden Reaktionen wurden als Vorgänge mit endlicher Geschwindigkeit erkannt und kinetisch analysiert.

G. TAMMANN und W. JANDER[1] haben vor längerer Zeit gefunden, daß in verdünnten *Au-Zn*-Amalgamen bei einem Atomverhältnis $Zn : Au = 1$ die Zinkaktivität mit abnehmender Zinkkonzentration außerordentlich stark abfällt. Diese Tatsache kann man so beschreiben, daß in der flüssigen metallischen Phase eine Verbindung *AuZn* gebildet wird, die unter den Versuchsbedingungen nur geringfügig dissoziiert ist. Praktische Bedeutung hat diese Interpretation natürlich nur insoweit, als es sinnvoll ist, das System als eine ideale Lösung von *Au*, *Zn* und *AuZn* in *Hg* zu betrachten. Unter diesen Umständen kann man das Massenwirkungsgesetz anwenden und aus der gemessenen Aktivität des *Zn* Gleichgewichtskonstante, freie Enthalpie der Reaktion und Reaktionsenthalpie errechnen. Von der Interpretation unabhängig sind aber auf jeden Fall umfangreichere Aktivitätsmessungen an dem genannten System von Interesse. Wir haben solche Messungen ausgeführt und gleichzeitig das System *Au-Cd-Hg*, an dem TAMMANN und JANDER keine Anomalitäten hatten feststellen können, mit untersucht. Bei diesen Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß die Bildung und der Zerfall der „Verbindungen" zwischen *Au* und *Zn* bzw.

[1] G. TAMMANN und W. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. **124** (1922) 105.

Au und *Cd* relativ langsam verlaufende Prozesse sind und daß es möglich ist, die beobachteten Zeitabhängigkeiten reaktionskinetisch einfach zu beschreiben.

Thermodynamische Grundlagen

Vor Untersuchung der ternären Amalgame wurden Aktivitätsbestimmungen in den Zweikomponentensystemen *Cd—Hg* und *Zn—Hg* in Ketten von dem Typ

(Elektrode 1)		(Elektrode 2)	
Cadmium	$\frac{1}{2}\,m\,CdSO_4$ *in* H_2O	Cadmium	(1)
γ_{Cd} in *Hg*		γ'_{Cd} in *Hg*	

durchgeführt, wobei γ_{Cd} und γ'_{Cd} die Molenbrüche des *Cd* im Amalgam bedeuten. Verhalten sich die Amalgame beider Elektroden wie ideale Mischungen, so ist die EMK der Kette (1) gegeben zu

$$E = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{\gamma'_{Cd}}{\gamma_{Cd}}. \tag{2}$$

Bei Abweichungen vom idealen Verhalten läßt sich diese Beziehung formal dadurch aufrechterhalten, daß man an Stelle der Molenbrüche die Aktivitäten des gelösten Metalls in den Amalgamen einführt:

$$E = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{a'_{Cd}}{a_{Cd}}. \tag{2a}$$

Der Zusammenhang zwischen Aktivität und Molenbruch ergibt sich mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten f zu

$$a_{Cd} = \gamma_{Cd} \cdot f_{Cd}. \tag{3}$$

Die so definierte Aktivität stellt eine dimensionslose Größe dar. In der Regel wird in metallischen Systemen für die reine Einstoffphase die Aktivität gleich eins gesetzt; in diesem Grenzfalle ist sie mit dem Molenbruch identisch. Für die vorliegenden Untersuchungen an verdünnten Amalgamen wurde allen Messungen als Elektrode 2 ein Amalgam gleichbleibender Konzentration zugrunde gelegt. Da die Potentialdifferenz dieser Bezugselektroden gegenüber reinem *Cd* bzw. *Zn* nur mit wesentlich geringerer Genauigkeit meßbar ist als die elektromotorischen Kräfte der verdünnten Amalgame untereinander, wurde im folgenden willkürlich die Aktivität der Bezugsamalgame gleich ihrem Molenbruch γ' gesetzt. Die daraus für Elektrode 1 in Kette (1) errechneten „rela-

tiven" Aktivitätskoeffizienten unterscheiden sich von den nach der üblichen Normierung zu findenden nur um einen konstanten Faktor.

Die Aktivitätsbestimmungen in den ternären Systemen erfolgten in Konzentrationsketten von dem Typ

(Elektrode 1) Metall A γ_A Metall B γ_B in Hg	$\frac{1}{2}\,m$ wäßrige Lösung mit Ionen des Metalls A	(Elektrode 2) Metall A γ'_A in Hg .	(4)

Die Elektrode 2 mit unveränderlichem Gehalt γ'_A des Metalls A diente hierbei als Bezugselektrode. Im Amalgam der Elektrode 1 wurde bei festem Gehalt γ_B der edlen Zusatzkomponenten B der Molenbruch γ_A des unedlen Metalls A variiert. Die unedle Komponente war entweder Cd oder Zn, deren Aktivität in Hg für den Konzentrationsbereich von etwa 10^{-4} bis 2 Mol-% nach Arbeiten von RICHARDS[2], BIJL[3] und eigenen Untersuchungen[4] in guter Näherung durch den Molenbruch ersetzt werden kann. Für ideale ternäre Amalgame ist die EMK der Kette (4) ebenfalls durch Gl. (2) bestimmt.

Ist dagegen in dem genannten Bereich Gl. (2) nicht erfüllt, so sind die Abweichungen auf die Wechselwirkung des Metalls A mit der Komponenten B zurückzuführen. Bildet die potentialbestimmende unedle Komponente A mit dem Metall B eine Verbindung $A_m B_n$, so tritt im EMK-Verlauf bei dem Atomverhältnis $A : B = m : n$ eine je nach dem Dissoziationsgrad dieser Verbindung mehr oder weniger ausgeprägte Stufe auf. Bei geringfügigen Abweichungen vom normalen EMK-Verlauf ist entweder auf eine nur schwache Affinität zwischen A und B oder aber auf eine stärkere Wechselwirkung der edleren Komponenten B mit dem metallischen Lösungsmittel Hg zu schließen. Wenn man im ternären System ein Gleichgewicht von der Art

$$m A + n B \rightleftarrows A_m B_n \tag{5}$$

annimmt und gleichzeitig das System als eine ideale Lösung von A, B und $A_m B_n$ in Hg betrachtet, so läßt sich die Dissoziationskonstante für $A_m B_n$

$$K_D = \frac{\gamma_A^{*m} \cdot \gamma_B^{*n}}{\gamma_{A_m B_n}^{*}} \tag{6}$$

[2] T. W. RICHARDS, Z. physik. Chem. 72 (1920) 167.
[3] H. C. BIJL, Z. physik. Chem. 41 (1902) 641.
[4] K. SCHÖLZEL, Diplomarbeit, Frankfurt a. M. 1952.

auf Grund der Messung von a_A errechnen. Denn unter diesen Voraussetzungen kann man die gemessene Aktivität a_A gleich dem Molenbruch γ_A^* des nichtgebundenen Anteils von A setzen. Die Molenbrüche der beiden anderen Reaktionsteilnehmer γ_B^* und $\gamma_{A_m B_n}^*$ ergeben sich durch Rechnung aus den analytischen Gesamtkonzentrationen von A und B, γ_A und γ_B, und aus γ_A^*. Die Dissoziationskonstante erscheint dann in der Form

$$K_D = \frac{\gamma_A^{*m} \left[\gamma_B - (\gamma_A - \gamma_A^*) \frac{n}{m}\right]^n}{(\gamma_A - \gamma_A^*) \frac{1}{m}}. \tag{7}$$

An Hand der vorliegenden Messungen wurde die Anwendbarkeit des *MWG* auf die ternären Systeme *Au—Cd—Hg* und *Au—Zn—Hg* unter den genannten Voraussetzungen bei verschiedenen Konzentrationen geprüft. Mit Hilfe von Gl. (7) errechnen sich beispielsweise bei bekanntem K_D für die Verbindung *AuCd* die bei strenger Gültigkeit des *MWG* für das Gleichgewicht (5) zu erwartenden *Cd*-Aktivitäten $a_{Cd} \equiv \gamma_{Cd}^*$ zu

$$\gamma_{Cd}^* = \frac{1}{2} (\gamma_{Cd} - \gamma_{Au} - K_D) \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4 K_D \cdot \gamma_{Cd}}{(\gamma_{Cd} - \gamma_{Au} - K_D)^2}}\right). \tag{8}$$

Die Änderung der freien Enthalpie für den Reaktionsablauf (5) von links nach rechts findet man in bekannter Weise mit Hilfe von

$$\Delta G_B = R \cdot T \cdot \ln K_D. \tag{9}$$

Die *EMK* der galvanischen Ketten (1) und (4) ist ausschließlich durch das Aktivitätsverhältnis des unedlen Metalles A in beiden Elektroden bestimmt, unabhängig von irgendwelchen (hinreichend) edleren Zusatzkomponenten und unabhängig vom Molenbruch des *Hg*[5].

Durchführung der Messungen

1. Substanzen

Alle Messungen wurden an Stoffen von höchstem Reinheitsgrad ausgeführt. Die Fremdbestandteile der Metalle Gold, Silber und Kupfer (Degussa) betrugen jeweils weniger als 0,02%. Die Verunreinigungen des verwendeten Elektrolyt-Cadmium (Metallgesellschaft AG) waren mit 0,04% *Pb*, sowie Spuren von *Cu* und *Zn* ($< 0{,}01\%$) angegeben. Für die Untersuchung der Zinkamalgame wurde reinstes Zink, p.a., für forensische Zwecke (E. Merck) benutzt, das weniger als 0,05% Fremdbestandteile enthielt.

[5] Vgl. dazu G. Kortüm, Lehrb. d. Elektrochemie, Wiesbaden 1948.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung des in etwas größerer Menge benötigten Quecksilbers verwendet. Nach gründlicher Vorbehandlung mit Salpetersäure wurde es zweimal im Vakuum destilliert.

Als Elektrolyt diente eine $\frac{1}{2}$-molare Lösung von $CdSO_4$ bzw. $ZnSO_4$, p.a. (E. Merck) in Leitfähigkeitswasser.

Zur Vermeidung von Oxydationsreaktionen, die gerade bei hohen Verdünnungen zu beträchtlichen Konzentrationsänderungen im Amalgam führen könnten, wurden sämtliche Messungen unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurde reiner Wasserstoff, nach Durchlaufen einer Reinigungsanlage, in langsamem Strom durch das Meßgefäß geleitet. Für die vollständige Entfernung noch vorhandener Sauerstoffspuren sorgte ein mit Palladiumasbest gefüllter, auf 300°C erwärmter Kontaktofen.

2. Die Meßvorrichtung

Zur Messung der elektromotorischen Kräfte diente ein Präzisions-Kompensationsapparat der Fa. Wolff, Berlin, der auch als THOMSON-WHEATSTONE-Doppelbrücke (für Leitfähigkeitsmessungen) und als Kurbelwiderstandskasten benutzt werden konnte. Mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers als Nullinstrument wurde ein exakter Abgleich des Gerätes ermöglicht.

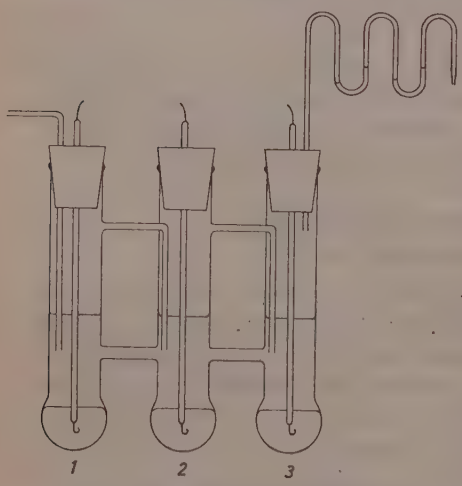


Abb. 1. Glasgefäß zur Aufnahme der galvanischen Ketten. 1 = Hilfs-, 2 = Meß-, 3 = Bezugs-Elektrode

Zur Aufnahme der galvanischen Kette (1) bzw. (4) diente das in Abb. 1 dargestellte Gefäß aus Jenaglas. Der rechte Schenkel enthielt die Bezugselektrode, in allen Fällen ein Cadmiumamalgam mit $\gamma'_{Cd} = 3{,}56 \cdot 10^{-3}$, bzw. ein Zinkamalgam mit $\gamma'_{Zn} = 6{,}10 \cdot 10^{-3}$. Im linken Schenkel befand sich ein Cd- (bzw. Zn)Amalgam von etwas höherer Konzentration als Anode für die elektrolytische Abscheidung des unedlen

Metalls im mittleren Gefäßteil, der das zu untersuchende Edelmetallamalgam enthielt.

Diese drei Elektroden waren mit $\frac{1}{2}$ *m* $CdSO_4$- (bzw. $ZnSO_4$-) Lösung überschichtet und damit durch einen einheitlichen Elektrolyten untereinander leitend verbunden.

Als Stromzuführungen wurden sorgfältig in Glas eingeschmolzene Wolframdrähte benutzt, die unmittelbar in das Amalgam, ohne Berührung des Elektrolyten, eintauchten. Das Gefäß wurde mittels weicher Gummistopfen, durch die die eingeschmolzenen Wolframdrähte hindurchgeführt wurden, luftdicht verschlossen.

3. Der Meßvorgang

Die Amalgame des Goldes, Silbers und Kupfers wurden in einem Glaskolben, Abb. 2, durch direkte Einwaage hergestellt. Wegen der geringen Auflösungsgeschwindigkeit dieser Metalle in *Hg* wurde das Gefäß unter Durchleiten eines gereinigten H_2-Stromes schwach erwärmt. Durch den langen Ansatz konnte bequem eine abgewogene Menge Amalgam in den mittleren Teil des Meßgefäßes (Abb. 1) gefüllt werden. In gleicher Weise wurden die *Cd*- bzw. *Zn*-Amalgame für Hilfs- und Bezugselektrode hergestellt und in die äußeren Schenkel eingefüllt. Nach Auffüllen mit Elektrolytlösung bis knapp über die unteren Querverbindungen wurde zunächst bei Zimmertemperatur einige Minuten reiner H_2 durch das Meßgefäß geleitet, der durch das Glasröhrchen im Gummistopfen des rechten Schenkels ins Freie trat. Dann wurde das Gefäß unter ständigem Durchleiten von H_2 im Wärmebad auf 100°C erwärmt, um den im Elektrolyten gelösten und möglicherweise auch noch an der Gefäßwand haftenden Sauerstoff vollständig zu entfernen.

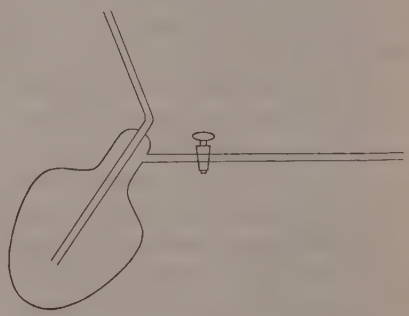


Abb. 2. Amalgamierungsgefäß

Das hierbei verdampfende Wasser kondensierte sich zum Teil in dem aufgesetzten Röhrchen und sammelte sich in dessen unteren Biegungen an. Auf diese Art konnte ein Eindringen von Luft in das

Meßgefäß verhindert werden, auch wenn der H_2-Strom einmal aussetzte. Nach Abkühlen wurde das Gefäß in einen Ultra-Thermostaten eingesetzt und im Verlaufe der Messungen ein langsamer, gleichmäßiger Gasstrom aufrecht erhalten.

Unter genauer Messung von Stromstärke und Zeit wurde eine kleine berechnete Menge *Cd* oder *Zn* im Amalgam des mittleren Gefäßteils elektrolytisch abgeschieden, wobei die Hilfselektrode als Anode geschaltet war. Die Spannungsquelle für die Elektrolyse bestand aus 10 in Serie geschalteten Blei-Akkumulatoren, die eine hinreichende Stabilisierung des Stromes ermöglichten. Mit Hilfe eines hochohmigen Präzisions-Widerstandskastens und der beschriebenen Kompensationseinrichtung wurde die Stromstärke genau einreguliert. Nach Beendigung der Elektrolyse war jedesmal wegen der in Nähe der Elektroden entstandenen Konzentrationsänderungen durch Umschütteln für eine gründliche Durchmischung sowohl der $CdSO_4$-Lösung als auch der Amalgamphasen zu sorgen.

Anschließend wurde die *EMK* zwischen der rechten und der mittleren Elektrode gemessen und ihre Zeitabhängigkeit beobachtet. Nach Beendigung der ersten Messung wurde eine weitere berechnete *Cd*-Menge durch Elektrolyse abgeschieden und die *EMK* erneut gemessen,usw.

Die Meßreihen wurden teilweise mehrmals wiederholt und auch bei erhöhten Temperaturen, bis zu 90°C, ausgeführt.

Gegenüber einer direkten Einwaage bietet die elektrolytische Metallabscheidung den Vorteil, daß an dem gleichen eingewogenen Amalgam, beispielsweise Goldamalgam, ohne Aufhebung des Luftabschlusses eine ganze Serie von Messungen in Richtung steigenden *Cd*-Gehalts durchgeführt werden kann. Außerdem ist auf diese Weise die analytische *Cd*-Konzentration sehr genau zu bestimmen.

Meßergebnisse

I. Cadmium-Quecksilber

In den Tab. 1 und 2 gibt die erste Spalte den Molenbruch des *Cd* an. In der zweiten Spalte ist die nach Gl. (2) berechnete *EMK*, in der dritten die gemessene aufgetragen.

Die gemessenen *E*-Werte sind ausnahmslos größer als die berechneten, wenn auch diese Differenzen in dem untersuchten Konzentrationsbereich sehr klein sind.

In Spalte 4 ist die nach Gl. (2a) errechnete *Cd*-Aktivität angegeben, die letzte Spalte enthält den zugehörigen Aktivitätskoeffizienten.

Die gefundenen f_{Cd}-Werte weichen nur wenig von 1 ab; Gl. (2) gilt also in befriedigender Näherung[6].

Tabelle 1

$T = 20°C$ Bezugselektrode: $\gamma'_{Cd} = 3{,}564 \cdot 10^{-3}$

$\gamma_{Cd} \cdot 10^5$	E_{ber} (mV)	E_{gem} (mV)	$a_{Cd} \cdot 10^5$	f_{Cd}
0,143	98,78	99,9	0,130	0,914
0,357	87,21	87,58	0,346	0,969
1,428	69,71	69,88	1,404	0,984
3,569	58,14	58,23	3,538	0,991
14,28	40,64	40,67	14,22	0,995
35,69	29,07	29,08	35,63	0,998
142,7	11,44	11,57	142,6	0,999
356,4	0,000	0,009		

Tabelle 2

$T = 90°C$ Bezugselektrode: $\gamma'_{Cd} = 3{,}564 \cdot 10^{-3}$

$\gamma_{Cd} \cdot 10^5$	E_{ber} (mV)	E_{gem} (mV)	$a_{Cd} \cdot 10^5$	f_{Cd}
0,143	122,37	124,2	0,127	0,887
0,357	108,04	109,10	0,333	0,932
1,428	86,36	86,99	1,369	0,959
3,569	72,02	72,55	3,445	0,969
14,28	50,34	50,65	13,98	0,979
35,69	36,01	36,18	35,25	0,988
142,7	14,17	14,44	141,6	0,992

Verdünnte Zinkamalgame verhalten sich elektrochemisch ähnlich wie die verdünnten Cadmiumamalgame. Daher sei auf die Wiedergabe von Tabellen für das System *Zn-Hg* verzichtet.

II. Gold — Cadmium — Quecksilber

Den Messungen der Tab. 3 und 4 liegt die Amalgamkette

(Elektrode 1)		(Elektrode 2)	
$Cd\ \gamma_{Cd}$ $Au\ \gamma_{Au}$ in Hg	$\frac{1}{2}\ m\ CdSO_4$ in H_2O	$Cd\ \gamma'_{Cd}$ in Hg	(4a)

zugrunde. Während G. Tammann und W. Jander[1] an Hand der Kette

$Cd + Au$ in Hg	$\frac{1}{2}\ m\ CdSO_4$	ges. KCl	ges. Kalomel	Hg

[6] Vgl. dazu Ch. E. Teeter jr., J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 3927.

für verdünnte *Cd*-Amalgame keine merkliche Aktivitätsbeeinflussung des *Cd* durch *Au* feststellen konnten, wurden mit Hilfe von (4a) beträchtlich von 1 abweichende f_{Cd}-Werte gefunden.

Bei festem Goldgehalt ($\gamma_{Au} = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$ in Tab. 3) wurde die *Cd*-Konzentration, die in Spalte 1 als Molenbruch und in Spalte 2 in Gewichtsprozent angegeben ist, durch Elektrolyse stufenweise erhöht und danach jeweils die *EMK* gemessen, die bei *Cd*-Konzentrationen in Größenordnung des *Au*-Gehalts erst im Laufe einiger Stunden einen annähernd konstanten Grenzwert erreichte (Spalte 4). Die geringfügigen Änderungen, die danach noch beobachtet wurden, entsprechen etwa denen der Kette (1). Die dritte Spalte gibt die *EMK* im binären System *Cd-Hg* bei der gleichen analytischen *Cd*-Konzentration an. Die Größen a_{Cd} und f_{Cd} (Spalte 5 und 6) wurden aus dem obenerwähnten Grenzwert der *EMK* errechnet.

In Abb. 3 ist der gemessene *EMK*-Verlauf in Abhängigkeit von $\log \gamma'_{Cd}/\gamma_{Cd}$ aufgetragen (ausgezogene Kurve). Die gestrichelte Gerade gibt den Verlauf von *E* im binären System *Cd-Hg* wieder. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Kurve für das ternäre Amalgam bei dem Atomverhältnis $Au : Cd = 1$ einen maximalen Anstieg aufweist, der durch die Existenz einer in *Hg* nur wenig dissoziierten Verbindung

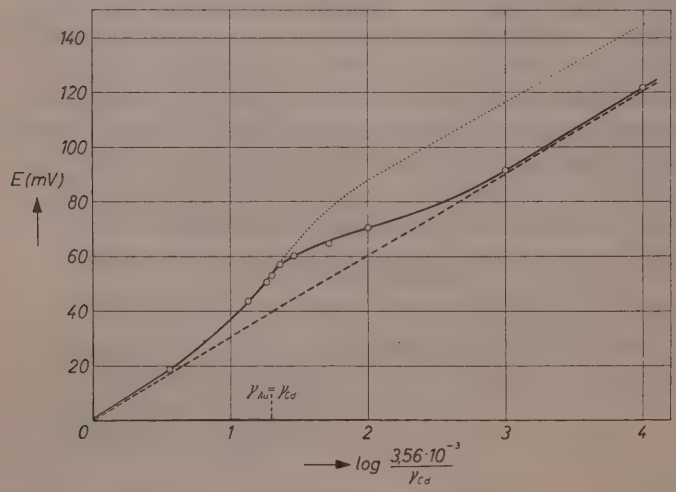


Abb. 3. *Au–Cd–Hg*, $\gamma_{Au} = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$; $T = 20°$ C. —— Durch Messung ermittelter Verlauf; . . . . . Nach dem MWG berechneter Verlauf; - - - - - Verlauf von *E* im System *Cd–Hg*

AuCd eine zwanglose Erklärung findet. Ihre Dissoziationskonstante K_D wurde nach Gl. (7) berechnet und in der letzten Spalte von Tab. 3 für einige Meßpunkte in Nähe des maximalen Potentialanstiegs angegeben. Abb. 4 zeigt das Ergebnis einer Wiederholung der Meßreihe bei erhöhtem Goldgehalt ($\gamma_{Au} = 3{,}94 \cdot 10^{-4}$). Die Abweichung vom normalen *EMK*-Verlauf ist hier noch stärker ausgeprägt als in Abb. 3.

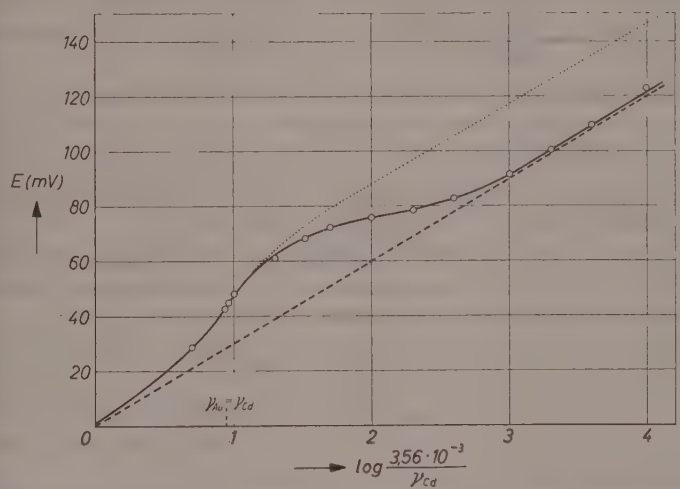


Abb. 4. *Au–Cd–Hg*, $\gamma_{Au} = 3{,}94 \cdot 10^{-4}$; $T = 20\,°C$. —— Durch Messung ermittelter Verlauf; . . . . . Nach dem MWG berechneter Verlauf; - - - - - Verlauf von E im System *Cd–Hg*

Tabelle 3

$T = 20\,°C$ $\gamma_{Au} = 1{,}820 \cdot 10^{-4}$

Bezugselektrode: $\gamma'_{Cd} = 3{,}564 \cdot 10^{-3}$

$\gamma_{Cd} \cdot 10^5$	c_{Cd} in 10^{-3} $G\%$	E_{bin} (mV)	E_{Gl} (mV)	$a_{Cd} \cdot 10^5$	f_{Cd}	$K_D \cdot 10^5$
0,089	0,050	105,9	109,0	0,064	0,71	
0,357	0,200	87,58	88,7	0,317	0,89	
0,892	0,500	75,84	76,6	0,827	0,93	
3,569	2,000	58,23	70,4	1,36	0,38	9,9
6,681	3,800	50,08	64,5	2,16	0,32	6,4
13,21	7,400	41,65	60,2	3,04	0,23	2,4
16,43	9,200	38,90	56,0	4,23	0,26	2,1
19,63	11,00	35,80	51,8	5,87	0,30	1,9
26,77	15,00	32,70	43,9	11,05	0,41	1,8
101,02	56,60	16,00	18,5	82,52	0,83	

Bei sehr niedrigem Goldgehalt ist dagegen die Ausbildung einer Stufe im *EMK*-Verlauf kaum noch zu erkennen.

Die punktierte Linie in Abb. 3 und 4 gibt den mit Hilfe von Gl. (8) errechneten *EMK*-Verlauf wieder, wenn man für das Gleichgewicht

$$Au + Cd \rightleftarrows AuCd \tag{5a}$$

strenge Gültigkeit des *MWG* voraussetzt. Ihre Abweichung von der ausgezogenen Kurve ist ebenso wie die Abhängigkeit von K_D von der Goldkonzentration auf eine Aktivitätserniedrigung des Goldes durch das metallische Lösungsmittel *Hg* zurückzuführen.

Vermutlich dürfte daher ein Verteilungsgleichgewicht

$$2\,Au + Cd + xHg \rightleftarrows AuCd + AuHg_x \tag{10}$$

die Erscheinungen im ternären System noch besser beschreiben als (5a), doch treten bei seiner Berechnung die Konzentrationen des freien Goldes und der Verbindung $AuHg_x$ als Unbekannte auf.

Bei $T = 90\,°C$ treten keine signifikanten Abweichungen vom normalen *EMK*-Verlauf auf. Die gemessenen *E*-Werte entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen denen der Tab. 2 für das binäre System. Die Verbindung *AuCd* ist also bei 90°C und bei einem Goldgehalt $\gamma_{Au} < 4 \cdot 10^{-4}$ nahezu vollständig dissoziiert.

Abb. 5 gibt die Zeitabhängigkeit der *Cd*-Aktivität für zwei verschiedene Konzentrationen ($\gamma_{Cd} = 3{,}57 \cdot 10^{-5}$ und $6{,}68 \cdot 10^{-5}$) nach Beendigung der Elektrolyse für $T = 20\,°C$ wieder.

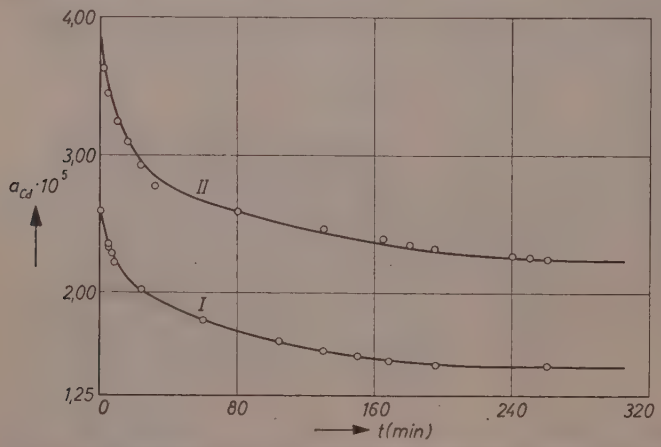


Abb. 5. Zeitabhängigkeit der *Cd*-Aktivität im System *Au—Cd—Hg* nach Elektrolyse. $T = 20\,°C$; $\gamma_{Au} = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$; I. $\gamma_{Cd} = 3{,}57 \cdot 10^{-5}$; II. $\gamma_{Cd} = 6{,}78 \cdot 10^{-5}$

Die Zeitabhängigkeit der *EMK* legt die Vermutung nahe, daß der Vorgang (5a) von links nach rechts mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die Reaktion auf ihre Umkehrbarkeit geprüft.

Es wäre zu erwarten, daß bei plötzlicher Abkühlung von 90°C auf 20°C infolge der Gleichgewichtsverschiebung nach der rechten Seite ähnliche *EMK*-Änderungen auftreten wie jeweils nach der elektrolytischen *Cd*-Abscheidung, bis schließlich *E* den gleichen Grenzwert erreichen müßte. Beim spontanen Erhitzen sollte dann wegen Begünstigung der Dissoziation die *Cd*-Aktivität wieder anwachsen.

In Tab. 4 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen für die Konzentrationen $\gamma_{Au} = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$ und $\gamma_{Cd} = 3{,}57 \cdot 10^{-5}$ dargestellt.

Die gemessenen *E*-Werte sind gut reproduzierbar und entsprechen durchaus den Erwartungen. Die beschriebenen Operationen können beliebig oft nacheinander ausgeführt werden, und auch nach wochen-

Tabelle 4

$\gamma_{Au} = 1{,}820 \cdot 10^{-4}$; $\gamma_{Cd} = 3{,}57 \cdot 10^{-5}$ Bezugselektrode: $\gamma'_{Cd} = 3{,}564 \cdot 10^{-3}$.
Bei $T = 90°$C ist $E_{Gl} = 72{,}57 \pm 0{,}05\ mV$

Von 90°C auf 20°C abgeschreckt			Nach Gleichgewichtseinstellung bei 20°C plötzlich 90°C erhitzt		
t (min)	E_{gem} (mV)	$a_{Cd} \cdot 10^5$	t (min)	E_{gem} (mV)	$a_{Cd} \cdot 10^5$
1	60,3	3,01	3	83,0	1,77
2	59,0	3,32	6	79,0	2,28
3	58,4	3,49	8	77,0	2,59
4	58,35	3,52	10	75,8	2,80
6	58,43	3,48	15	74,35	3,07
12	58,63	3,44	21	73,34	3,27
20	59,04	3,32	27	72,95	3,36
30	59,58	3,18	35	72,65	3,42
40	60,16	3,04	60	72,55	3,45
60	60,95	2,86			
75	61,30	2,77			
205	64,95	2,08			
220	65,26	2,03			
240	65,39	2,01			
270	65,94	1,92			
300	66,16	1,89			
840	69,40	1,46			
1050	69,95	1,40			

langem Aufbewahren der galvanischen Kette (unter H_2) zeigen sich die gleichen Ergebnisse.

In Abb. 6 ist der zeitliche Aktivitätsverlauf des *Cd* für $\gamma_{Cd} = 3{,}57 \cdot 10^{-5}$ nach plötzlicher Abkühlung von 90°C auf 20°C dargestellt (Kurve I). Kurve II zeigt den Verlauf von a_{Cd} nach spontanem Erhitzen von 20°C auf 90°C.

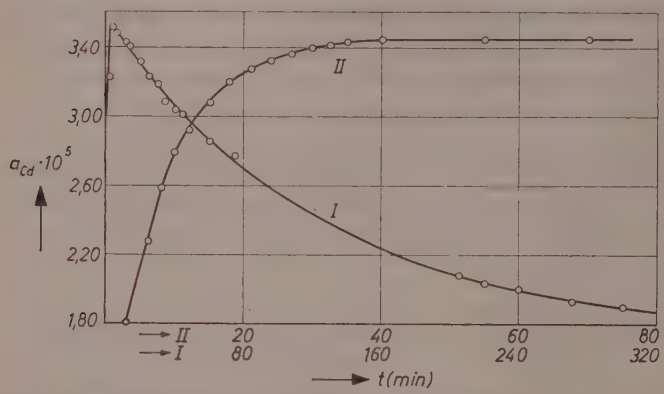


Abb. 6. Zeitabhängigkeit der *Cd*-Aktivität im System *Au–Cd–Hg*. I. Nach Abschrecken von 90° auf 20°C; II. Nach plötzlichem Erwärmen von 20° auf 90°C; $\gamma_{Au} = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$; $\gamma_{Cd} = 3{,}57 \cdot 10^{-5}$

III. Gold — Zink — Quecksilber

Die Messungen wurden in gleicher Weise wie für das System *Au-Cd-Hg* durchgeführt.

In Abb. 7 sind die Ergebnisse einer Meßreihe für $T = 90°C$ wiedergegeben. Beim Vergleich mit den Resultaten von Abschnitt II ist zu beachten, daß die Konzentration in der Bezugselektrode $\gamma'_{Zn} = 6{,}10 \cdot 10^{-3}$ verschieden ist von γ'_{Cd}. Auch die Goldkonzentrationen stimmen nicht überein, sind aber von derselben Größenordnung.

Aus Abb. 7 ist die Existenz einer Verbindung *AuZn*, die selbst bei 90°C nur äußerst wenig dissoziiert, zu erkennen. Mit abnehmender *Au*-Konzentration vermindert sich der Einfluß des Goldes auf die unedle Komponente (Abb. 8).

An diesem System wurde ebenfalls eine Zeitabhängigkeit der *EMK* beobachtet, deren Bedeutung für die Kinetik innerhalb des Systems zum Zeitpunkt der Messungen jedoch noch nicht völlig erkannt worden

war. Vielmehr wurde das Anwachsen von E damals in erster Linie auf störende Einflüsse zurückgeführt.

Alle Messungen wurden unter gleichen Bedingungen 1 Std. nach Abschluß der Elektrolyse vorgenommen.

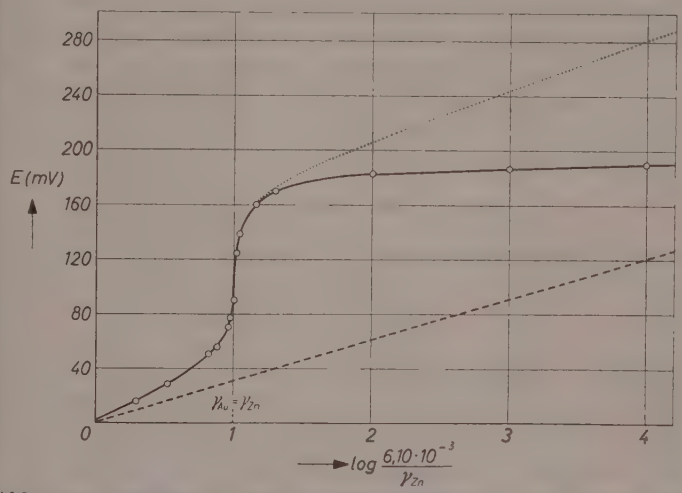


Abb. 7. *Au–Zn–Hg*, $\gamma_{Au} = 6{,}05 \cdot 10^{-4}$; $T = 90°$ C. —— Durch Messung ermittelter Verlauf; . . . . . Nach dem MWG berechneter Verlauf; - - - - - Verlauf von E im System *Zn–Hg*

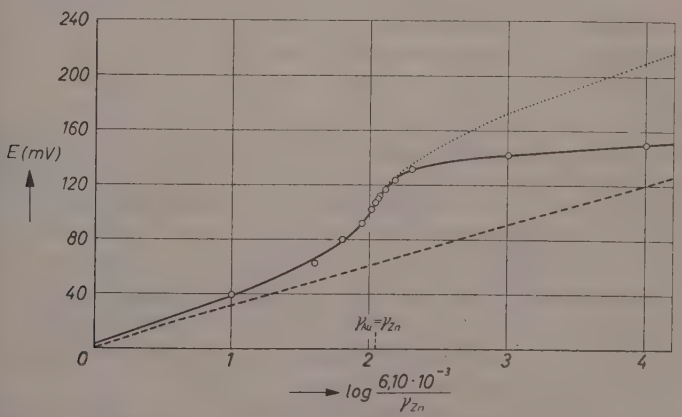


Abb. 8. *Au–Zn–Hg*, $\gamma_{Au} = 5{,}50 \cdot 10^{-5}$; $T = 90°$ C; —— Durch Messung ermittelter Verlauf; . . . Nach dem MWG berechneter Verlauf; - - - - - Verlauf von E im System *Zn–Hg*

In Abb. 9 sind die Aktivitätskoeffizienten f_{Cd} und f_{Zn} für die ternären *Au*-Amalgame als Funktion von log γ'/γ aufgetragen. Auch hieraus ist die größere Stabilität der Verbindung *AuZn* gegenüber *AuCd* ersichtlich.

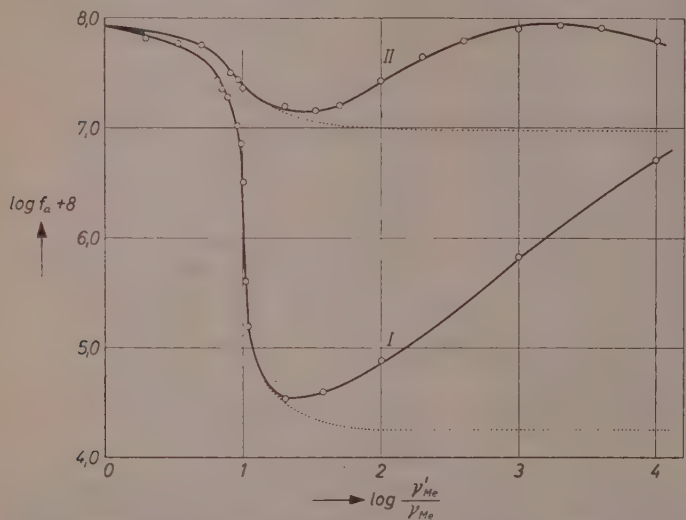


Abb. 9. Relative Aktivitätskoeffizienten. I. von *Zn* im System *Au–Zn–Hg*; $T = 90°$ C; $\gamma_{Au} = 6{,}05 \cdot 10^{-4}$; $\gamma'_{Zn} = 6{,}10 \cdot 10^{-3}$; II. von *Cd* im System *Au–Cd–Hg*; $T = 20°$ C; $\gamma_{Au} = 3{,}94 \cdot 10^{-4}$; $\gamma'_{Cd} = 3{,}56 \cdot 10^{-3}$; ..... Nach dem MWG errechneter Aktivitätsverlauf

IV. Die Systeme *Ag-Cd-Hg*, *Cu-Cd-Hg*, *Ag-Zn-Hg* und *Cu-Zn-Hg*

Die Aktivitäten von Cadmium und Zink in Quecksilber werden durch Zusätze von Silber oder Kupfer nur sehr wenig beeinflußt. Bei Konzentrationen, die denen der in Abschnitt II und III betrachteten ternären Goldamalgame entsprechen, sind keine wesentlichen Abweichungen der *EMK* von den Werten für die betreffenden binären Systeme *Cd-Hg* und *Zn-Hg* festzustellen. Daher ist auf die Wiedergabe von Tabellen dieser Meßreihen verzichtet.

Erst bei der zehnfachen Silberkonzentration $\gamma_{Ag} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ trat bei *Ag-Cd*-Amalgamen im Bereich $\gamma_{Cd} = (3{,}6 \ldots 36) \cdot 10^{-5}$ eine etwa 0,7 %ige Erhöhung der *EMK* auf.

Thermodynamische Größen

Aus der Dissoziationskonstanten $K_D = 2 \cdot 10^{-5}$ für *AuCd* ($\gamma_{Cd} = \gamma_{Au} = 1{,}80 \cdot 10^{-4}$) bei 20°C errechnet sich die Änderung der freien Enthalpie für die Bildungsreaktion (5a) zu $\Delta G = -6{,}3$ kcal/mol. A. Oelander[7] bestimmte für die β'-Phase[8] der *AuCd*-Legierung ($\gamma_{Cd} = 0{,}53$) ΔG zu $-7{,}6$ kcal/mol. Die Angabe der Bildungsenthalpie für *AuCd* in *Hg* ist nur näherungsweise möglich, da geeignete Meßgrößen bei höheren Temperaturen zur exakten Berechnung fehlen. Für ΔH dürfte ein Wert zwischen -7 und -10 kcal/mol zu erwarten sein. W. Biltz[9] fand für die feste Legierung der Zusammensetzung *AuCd* $\Delta H = -7{,}8$ kcal/mol.

Die Stabilität der Verbindung *AuCd* ist auch aus dem Auftreten eines relativen Maximums in der Liquiduskurve des Zustandsdiagramms nach R. Vogel[10] und P. Saldau[11] zu erkennen.

Die Dissoziationskonstante für *AuZn* in *Hg* ist bei 20°C $K_D = 5 \cdot 10^{-10}$ und bei 90°C $K_D = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ ($\gamma_{Au} = \gamma_{Zn} = 6{,}0 \cdot 10^{-4}$). Daraus errechnet sich ΔG für 20°C zu $-12{,}4$ und für 90°C zu $-11{,}0$ kcal/mol. Für ΔH wurden die Werte -19 bei 20°C und -13 kcal/mol bei 90°C ermittelt[4]. Der von W. Biltz[9] gefundene Wert von $\Delta H = -11{,}0$ kcal/mol für die feste Legierung der Zusammensetzung *AuZn* ist demgegenüber etwas niedriger. Die Liquiduskurve des Zustandsdiagramms nach R. Vogel[12] und P. Saldau[13] weist für das Atomverhältnis $Au : Zn = 1$ ein ausgeprägtes Maximum auf.

Mit abnehmender *Au*-Konzentration verringern sich die Beträge von ΔG und ΔH für *AuCd* und *AuZn* in den ternären Systemen.

Die Tatsache, daß für die Stelle des steilsten Potentialanstiegs keine meßbaren Abweichungen von dem analytischen Molenbruchverhältnis $\gamma_{Au} : \gamma_{Cd} = 1$ gefunden werden, läßt die wesentlich höhere Stabilität der Verbindung *AuCd* (bzw. *AuZn*) gegenüber einer möglichen Verbindung $AuHg_x$ erkennen. Auf die Verminderung der *Au*-Aktivität durch *Hg*, die die Befunde von Parravano[14] bestätigt,

---

[7] A. Oelander, Z. physik. Chem., Abt. A **163** (1933) 107.

[8] Phasenbezeichnung nach M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936.

[9] W. Biltz, Z. Metallkunde **29** (1937) 73.

[10] R. Vogel, Z. anorg. allg. Chem. **48** (1906) 323.

[11] P. Saldau, Int. Z. Metallogr. **7** (1915) 3.

[12] R. Vogel, Z. anorg. allg. Chem. **48** (1906) 337.

[13] P. Saldau, Z. anorg. allg. Chem. **141** (1925) 325.

[14] N. Parravano, Gazz. chim. ital. **48** (1918) 123.

wurde oben bereits hingewiesen, ohne daß die Existenz einer definierten Verbindung aufgezeigt werden konnte. Auch die Liquiduskurve des Systems *Au-Hg* bietet kein Merkmal für das Auftreten einer stabilen Verbindung. Zwar besitzt sie nach BRITTON und MCBAIN[15] ein relatives Maximum bei der Zusammensetzung $AuHg_6$, doch ist dieser Befund nach der Darstellung von M. HANSEN[8] von zahlreichen anderen Autoren[16] widerlegt.

Für die Existenz weiterer Verbindungen zwischen *Au* und *Cd* bzw. *Zn*, gelöst in *Hg*, bestehen keinerlei Anhaltspunkte. Jedoch kann das Auftreten höherer regelmäßiger Agglomerate, wie z. B. $AuCdHg_2$, als grundsätzlich möglich angenommen werden, wenn sie auch mit Hilfe der beschriebenen Meßmethode nicht nachweisbar sind.

Betrachtungen über die Kinetik im System *Au-Cd-Hg*

Falls Gl.

$$Au + Cd \rightleftarrows AuCd \tag{5a}$$

die Vorgänge innerhalb des ternären Systems richtig wiedergibt, sollte die von links nach rechts verlaufende Reaktion ein Zeitgesetz zweiter Ordnung, die Rückreaktion dagegen ein solches erster Ordnung befolgen.

Für die Hinreaktion gilt dann:

$$-\frac{dc_{Cd}}{dt} = k_1 \cdot c_{Au} \cdot c_{Cd}, \tag{11}$$

wobei c_{Au} und c_{Cd} die Konzentrationen von *Au* und *Cd* in Mol/Liter bedeuten.

Da bei Beobachtung längerer Zeitintervalle auch die Rückreaktion Einfluß gewinnt, sei sie hier mitberücksichtigt:

$$\frac{dc_{Cd}}{dt} = k_2 \cdot c_{AuCd} \cdot \tag{12}$$

Die Gesamtänderung der Konzentration an freiem *Cd* ergibt sich als Summe der Ausdrücke (11) und (12):

$$\left[\frac{dc_{Cd}}{dt}\right]_{ges} = -k_1 \cdot c_{Au} \cdot c_{Cd} + k_2 \cdot c_{AuCd} \cdot \tag{13}$$

Da es aus Zweckmäßigkeitsgründen üblich ist, in metallischen Systemen als Konzentrationsmaß den Molenbruch einzuführen[17],

[15] G. T. BRITTON und J. W. MCBAIN, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 593.

[16] Z. B. A. A. SUNIER und C. M. WHITE, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 1842.

[17] Vgl. hierzu C. WAGNER in G. MASING, Handb. d. Metallphysik I, 2, Leipzig 1940.

ersetzt man besser, im Anschluß an die vorher angewandten Bezeichnungen, die Größe c_i durch γ_i^*:

$$c_i = \frac{\gamma_i^* \cdot \sum_i n_i}{V} \tag{14}$$

n_i = Molzahl, γ_i^* = Molenbruch des Stoffes i; V = Gesamtvolumen der metallischen Phase in Liter.

Da die Molzahlen aller Reaktionsteilnehmer gegenüber n_{Hg} sehr klein sind, kann man in befriedigender Näherung $\sum_i n_i = n_{Hg}$ und $V = V_{Hg}$ setzen. Damit erhält man

$$c_i = 67{,}53 \cdot \gamma_i^* \left[\frac{\text{mol}}{\text{liter}}\right]. \tag{14a}$$

Zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 und der Massenwirkungskonstanten $K_D(c)$ besteht der Zusammenhang

$$\frac{k_2}{k_1} = K_D(c) = \frac{c_{Au} \cdot c_{Cd}}{c_{AuCd}}. \tag{15}$$

Auf Grund von Gl. (14a) ergibt sich dafür

$$\frac{k_2}{k_1} = 67{,}53 \frac{\gamma_{Au}^* \cdot \gamma_{Cd}^*}{\gamma_{AuCd}^*} = 67{,}53 \cdot K_D. \tag{16}$$

Unter Berücksichtigung von (14a) und (16) erhält man für (13)

$$\frac{1}{67{,}53} \cdot \frac{d\gamma_{Cd}^*}{dt} = k_1 \cdot (\gamma_{AuCd}^* \cdot K_D - \gamma_{Au}^* \cdot \gamma_{Cd}^*). \tag{17}$$

Nun ist $\gamma_{AuCd}^* = \gamma_{Cd} - \gamma_{Cd}^*$ und $\gamma_{Au}^* = \gamma_{Au} - \gamma_{Cd} + \gamma_{Cd}^*$, γ_{Au} und γ_{Cd} sind die analytischen Molenbrüche des Au bzw. Cd. (Für die numerische Auswertung wurde γ_{Cd} gemäß Tab. 1 und 2 durch die entsprechende Cd-Aktivität a_{Cd} im binären System Cd-Hg ersetzt, die nur wenig von γ_{Cd} verschieden ist.) Durch Substitution erhält man für (17) als Funktion meßbarer Größen:

$$\frac{1}{67{,}63} \cdot \frac{d\gamma_{Cd}^*}{dt} = k_1 \cdot [K_D \cdot (\gamma_{Cd} - \gamma_{Cd}^*) - \gamma_{Cd}^* (\gamma_{Au} - \gamma_{Cd} + \gamma_{Cd}^*)]. \tag{18}$$

Umformung und Integration liefert die Beziehung

$$k_1 \cdot t = -\frac{1}{67{,}53} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{A^2 - B}} \cdot \ln \frac{-\sqrt{A^2 - B} + A + \gamma_{Cd}^*}{\sqrt{A^2 - B} + A + \gamma_{Cd}^*} + C \tag{19}$$

mit $A = \frac{1}{2}(-\gamma_{Cd} + \gamma_{Au} + K_D)$; $B = -\gamma_{Cd} \cdot K_D$ und C = Integrationskonstante.

Beispielsweise erhält man mit $\gamma_{Cd} = 3{,}54 \cdot 10^{-5}$; $\gamma_{Au} = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$ und $K_D = 9{,}9 \cdot 10^{-5}$ die Werte
$A = 1{,}228 \cdot 10^{-4}$; $B = -3{,}50 \cdot 10^{-9}$; $C = -141{,}3$.
Für diesen Fall lautet Gl. (19):

$$k_1 \cdot t = -125{,}1 \cdot \log \frac{\gamma^*_{Cd} - 1{,}35 \cdot 10^{-5}}{\gamma^*_{Cd} + 25{,}91 \cdot 10^{-5}} - 141{,}3\,. \tag{19a}$$

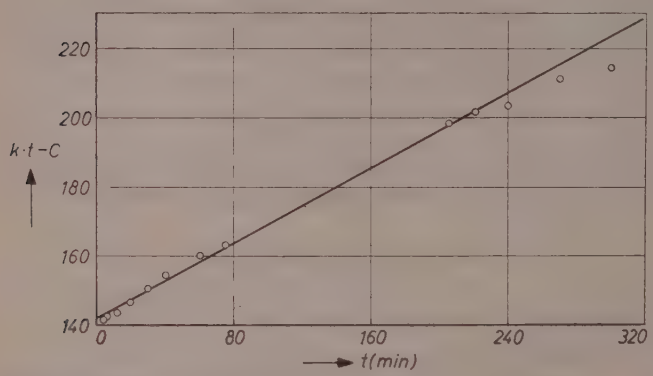


Abb. 10. Darstellung der Integrationsergebnisse von Gl. (19a) $\gamma_{Au} = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$; $\gamma_{Cd} = 3{,}57 \cdot 10^{-5}$; $T = 20°\,\mathrm{C}$

In Abb. 10 sind die Zahlenwerte der rechten Seite von Gl. (19a) gegen die Zeit t aufgetragen. Sofern die mathematischen Ansätze die Vorgänge innerhalb des Systems richtig beschreiben, müßten alle Meßpunkte auf einer Geraden liegen. Dies ist auch — innerhalb der Fehlergrenzen — annähernd der Fall und beweist den Ablauf einer Reaktion, die durch das Schema (5a) gekennzeichnet ist, nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion errechnet sich aus den betrachteten Meßgrößen für $T = 20°\,\mathrm{C}$ zu $k_1 = 0{,}29 \left[\frac{\text{liter}}{\text{mol} \cdot \text{min}}\right]$.

Schließlich sei noch die Kinetik der rückläufigen Umsetzung (5a) untersucht. Die Konzentrationsabnahme der Verbindung $AuCd$ ist gegeben durch

$$-\frac{dc_{AuCd}}{dt} = k_2 \cdot c_{AuCd}\,. \tag{20}$$

Gemäß (14a) lautet diese Gleichung in Molenbruchform:

$$-\frac{d\gamma^*_{AuCd}}{dt} = k_2 \cdot \gamma^*_{AuCd}\,. \tag{21}$$

Mit $\gamma^*_{Au\,Cd} = \gamma_{Cd} - \gamma^*_{Cd}$ und $-d\gamma^*_{Au\,Cd} = +d\gamma^*_{Cd}$ läßt sich (21) als Funktion meßbarer Größen ausdrücken:

$$\frac{d\gamma^*_{Cd}}{dt} = k_2 \cdot (\gamma_{Cd} - \gamma^*_{Cd}) \,. \tag{22}$$

Umformung und Integration führt zu

$$k_2 \cdot t = -2{,}303 \cdot \log (\gamma_{Cd} - \gamma^*_{Cd}) + C \,. \tag{23}$$

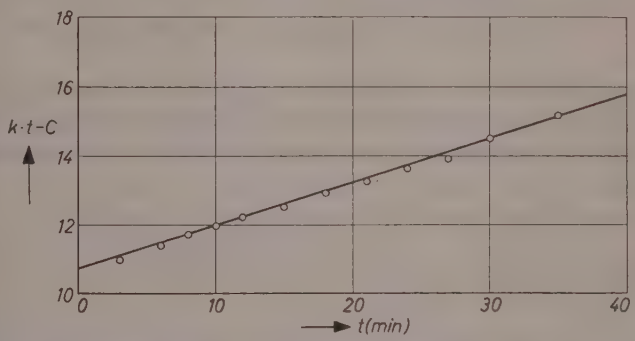


Abb. 11. Darstellung der Integrationsergebnisse von Gl. (23). $\gamma_{Au} = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$; $\gamma_{Cd} = 3{,}57 \cdot 10^{-5}$; $T = 90°\,C$

Zu Beginn der spontanen Erwärmung auf 90°C ($t = 0$) ist $\gamma^*_{Cd} = 1{,}36 \cdot 10^{-5}$ bei $\gamma_{Cd} = 3{,}45 \cdot 10^{-5}$. Daraus errechnet sich die Integrationskonstante zu $C = -10{,}8$.

Abb. 11 zeigt, daß der Ausdruck $-2{,}303 \cdot \log (\gamma_{Cd} - \gamma^*_{Cd})$, gegen t aufgetragen, wieder zu einer Geraden führt. Das Zeitgesetz erster Ordnung wird also bei der Dissoziation der Verbindung *AuCd* tatsächlich erfüllt.

Die Auswertung der Meßreihe liefert für die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation bei $T = 90°\,C$ den Wert $k_2 = 0{,}12\ \text{min}^{-1}$.

Die Feststellung endlicher Reaktionsgeschwindigkeiten in den untersuchten Systemen ist erstaunlich, weil in Anbetracht der Abgabe der Valenzelektronen der gelösten Atome an das gemeinsame metallische Elektronengas das Zustandekommen endlicher Aktivierungsenergien zunächst kaum verständlich ist. Aktivierungsenergien treten ja in der Regel als Folge der Wechselwirkung der Valenzelektronensysteme der Stoßpartner auf.

Als mögliche Deutung der beobachteten kinetischen Erscheinungen bleibt fast nur die Annahme, daß die Atome der beiden gelösten Fremdmetalle gegenüber dem Lösungsmittel gleichsinnig elektrisch aufgeladen sind, so daß bei ihrer Annäherung zunächst Abstoßungskräfte zu überwinden wären, bis dann schließlich bei geringeren Abständen das Valenzelektronensystem zwischen den Atomen lokalisiert wird und infolgedessen Anziehungskräfte wirksam werden.

Die Annahme einer Aufladung der Fremdatome gegenüber dem Lösungsmittel Quecksilber ist in Anbetracht der von K. SCHWARZ[18] beobachteten Überführungserscheinungen in Amalgamen plausibel.

Der Firma Max Braun, Frankfurt a. M., sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit sehr zu Dank verbunden. Ebenso danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre freundliche Unterstützung.

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

[18] KARL SCHWARZ, Z. physik. Chem., Abt. A **154** (1931) 245; **156** (1931) 227.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 127—132 (1956)

Kurze Mitteilung

Fehlordnung und Reaktionsvermögen des Zinkoxyds

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. 7. 56)

Nach den Untersuchungen von WAGNER[1], HAUFFE und VIERK[2] wird durch kleine Zusätze von höherwertigen Ionen die Leitfähigkeit des Zinkoxyds erhöht, während sie beim Einbau von niederwertigen Kationen verringert wird. Es galt nun die Frage zu klären, welcher Art die Ionenfehlordnungsänderungen im Zinkoxydgitter beim Einbau von Lithium- und Galliumionen sind.

Nachdem mit zunehmender Gitterfehlordnung auch die Diffusionsgeschwindigkeit größer wird, läßt sich durch Beobachtung der Reaktionskinetik bei der Umsetzung von verschieden dotierten Zinkoxydpräparaten mit einem zweiten Partner im festen Zustand Einblick in die Fehlordnungsänderungen gewinnen, da Festkörperreaktionen meist diffusionsbestimmt sind.

Zur Untersuchung gelangte die Reaktion von Zinkoxyd mit wasserfreiem Kupfersulfat:

$$ZnO + CuSO_4 \rightarrow CuO + ZnSO_4 + \sim 7{,}7 \text{ kcal.}$$

Da das ursprünglich rein weiße Reaktionsgemisch mit zunehmendem Reaktionsumsatz über eine Gelb- und Brauntönung sich tief dunkelgrau färbt, können durch die Bestimmung der Extinktion von verschieden stark durchreagierten Proben qualitative Aussagen über die Reaktionskinetik abgeleitet werden.

Es wurden Versuchsreihen mit folgenden drei Zinkoxydpräparaten aufgestellt: 1. Reine ZnO, 2. ZnO + 1 Mol% Ga_2O_3, 3. ZnO + 1 Mol% Li_2O.

Die in gleicher Weise vorbehandelten Zinkoxydpräparate wurden mit der stöchiometrischen Menge Kupfersulfat innig verrieben und bei

[1] C. WAGNER, J. chem. Physics 18 (1950) 69.

[2] K. HAUFFE und A. L. VIERK, Z. physik. Chem. 196 (1951) 160.

den Temperaturen von 400°C, 500°C, 600°C und 800°C jeweils eine halbe Stunde der Reaktion unterworfen. Anschließend wurden die Extinktionskurven der verschiedenen Proben im Spektralphotometer nach König-Martens, welches für Reflexionsmessungen abgeändert worden war, aufgenommen.

Die Extinktionskurven aller Proben weisen in ihrem Verlauf ein Minimum auf, welches zwischen 590 — 610 mμ gefunden wurde. Zum Vergleich der Kurven untereinander wurden diese Minimawerte herangezogen. In Abb. 1 sind die Minimums-Extinktionen der einzelnen Reaktionsgemische gegen die Temperatur aufgetragen.

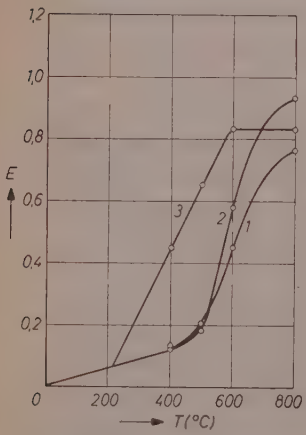


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktionsminima von der Reaktionstemperatur: Kurve 1 ZnO; Kurve 2 $ZnO + 1\% Ga_2O_3$; Kurve 3 $ZnO + 1\% Li_2O$

Der rasche Anstieg der Kurve 3 für die Reaktion mit lithiumhaltigem Zinkoxyd läßt erkennen, daß hier die Reaktion schon bei der niederen Temperatur von 230 bis 250°C sehr stark einsetzt und bei 600°C ihre maximale Höhe erreicht. Dagegen wirkt der Galliumzusatz bis zu 500°C zunächst hemmend (siehe auch Kurve 2); von dieser Temperatur ab, bei der die Reaktion auch am reinen Zinkoxyd merklich stattfindet (550 bis 600°C), nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr rasch zu. Kurve 2 schneidet Kurve 3 kurz vor 700°C und erreicht bei 800°C ihren maximalen Wert. Bei Verwendung von reinem Zinkoxyd (Kurve 1) verschieben sich die Minimawerte nur langsam zu höheren Extinktionen; bei 800°C ist hier der maximale Reaktionsumsatz noch nicht erreicht.

Setzt man näherungsweise den Logarithmus der Extinktionswerte im Minimum gleich dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten, so lassen sich mit Hilfe der Arrheniusschen Formel die Größen der Aktivierungsenergien der Reaktionen mit den verschiedenen Zinkoxydpräparaten bestimmen. Abb. 2 zeigt die „Arrhenius-Kurven" der drei Reaktionsgemische. Es wurde der Logarithmus der Extinktion gegen $10^3/T$ aufgetragen.

Bei hohen Temperaturen biegen die Kurven ab, weil die Extinktion nicht über einen Höchstwert steigen kann, und bei tiefen Tempera-

turen deshalb, weil einige aktive Bereiche hier schon vorausreagieren. Aus der Steigung der geraden Kurvenabschnitte ergibt sich die Aktivierungsenergie bei der Umsetzung von Zinkoxyd mit Kupfersulfat für

reines ZnO	zu	25,05	kcal/Mol
$ZnO + 1\% \, Ga_2O_3$	„	35,65	„ „
$ZnO + 1\% \, Li_2O$	„	7,76	„ „ .

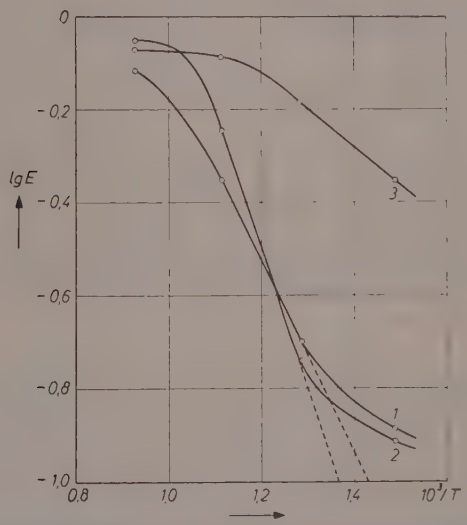


Abb. 2. ARRHENIUS-Kurven: Kurve 1 ZnO; Kurve 2 $ZnO + 1\% \, Ga_2O_3$; Kurve 3 $ZnO + 1\% \, Li_2O$

Diese Wertangaben, welche natürlich nicht den tatsächlichen Aktivierungsgrößen gleich sind, doch deren Symbatie zu jenen im großen ganzen angenommen werden darf, weisen auf die hohe Aktivität des lithiumhaltigen Präparats hin und auf die verminderte beim galliumhaltigen.

Die starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei dem mit Gallium indizierten Zinkoxyd ab 500°C wird durch die Größe des Häufigkeitsfaktors bestimmt, welcher in der Regel mit der Aktivierungsenergie zunimmt (CONSTABLE[3] und CREMER[4]).

[3] F. H. CONSTABLE, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 118 (1927) 570.

[4] E. CREMER, Advances in Catalysis Vol. VII 75 (1955).

Da die Ablösungsarbeit für fehlgeordnete Ionen geringer ist als für Ionen, welche normale Gitterplätze einnehmen, nimmt der Diffusionsstrom mit steigendem Fehlordnungsgrad zu, die Aktivierungsenergie nimmt ab und die Reaktionsgeschwindigkeit wird größer. Die Versuchsergebnisse weisen beim galliumhaltigen Zinkoxyd auf eine Abnahme, beim lithiumhaltigen auf eine Zunahme des Fehlordnungsgrads der Ionen hin.

Zinkoxyd ist ein Elektronenüberschußleiter und kann auf folgenden zwei Wegen dissoziieren:

$$1.\quad ZnO \rightleftharpoons Zn\,o^{\cdot} + 1\,\Theta + \tfrac{1}{2}\,O_2(g)$$
$$2.\quad ZnO \rightleftharpoons Zn\,o^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta + \tfrac{1}{2}\,O_2(g).$$

Je nach der Temperatur entstehen also einfach ($Zn\,o^{\cdot}$) bzw. zweifach positiv ($Zno^{\cdot\cdot}$) geladene Zinkionen auf Zwischengitterplätzen und quasi-freie Elektronen Θ, welche dem Stromtransport zur Verfügung stehen. Das Dissoziationsgleichgewicht hängt weitgehend vom herrschenden Sauerstoffdruck ab, wofür die Massenwirkungsansätze gelten:

$$1.\quad x_{Zn\,o^{\cdot}} \cdot x_{\Theta} = K_1 \cdot p_{O_2}^{-1/2}$$
$$2.\quad x_{Zn\,o^{\cdot\cdot}} \cdot x_{\Theta}^{2} = K_2 \cdot p_{O_2}^{-1/2}.$$

Die Fehlordnungsänderung beim Einbau von dreiwertigen Galliumionen bzw. von einwertigen Lithiumionen kann durch die folgende Modellvorstellung beschrieben werden, wobei die von WAGNER[5] und HAUFFE[6] vorgeschlagenen Fehlordnungsmodelle angewandt werden:

Durch den Einbau von dreiwertigen Galliumionen beim Zusatz von Ga_2O_3 in das Zinkoxydgitter werden zwei Zinkionen von ihren Gitterplätzen verdrängt. Da nun das Galliumion gegenüber dem Zinkion eine Wertigkeit mehr besitzt, entstehen durch die Aufnahme einer Molekel Ga_2O_3 zwei positiv geladene Störstellen im Gitter. Um der Neutralitätsbedingung zu genügen, müßte nun ein benachbartes Zinkion seinen Gitterplatz verlassen unter Zurücklassen einer relativ zweiwertig negativ geladenen Leerstelle. Nun ist eine Leerstellenbildung im Kationenteilgitter des Zinkoxyds energetisch nicht begünstigt (HAUFFE[6]). Es muß daher die Ladungskompensation durch freie Elektronen erfolgen. Die beiden Zinkionen, welche durch die Galliumionen substituiert werden, erweitern das Gitter nach außen, und der überschüssige Sauerstoff wird neutral abgegeben.

---

[5] C. WAGNER, J. chem. Physics 18 (1950) 62.

[6] K. HAUFFE, Ann. Physik (6) 8 (1950) 201.

Der Einbau des Ga_2O_3 in das Zinkoxydgitter kann also durch folgende Reaktionsgleichung erfaßt werden:

$$Ga_2O_3 + 2\,Zn^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\,Ga\bullet^{\cdot}(Zn) + 2\,\Theta + 2\,ZnO + \tfrac{1}{2}\,O_{2(g)}.$$ [7]

Da aber nach der Massenwirkungsbedingung das Produkt von Elektronenkonzentration und Konzentration der fehlgeordneten Zinkionen auf Zwischengitterplätzen bei gegebenem Sauerstoffdruck gleich einer Konstanten ist (siehe oben), führt die Zunahme der quasi-freien Elektronen zu einer Verminderung der Zinkionen auf Zwischengitterplätzen.

In der Annahme, daß ein zweiwertig positiv geladenes Zinkion auf Zwischengitterplatz sich am Reaktionsgeschehen beteiligt, folgt daraus die Bruttogleichung:

$$Ga_2O_3 + 2\,Zn^{\cdot\cdot} + Zno^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\,Ga\bullet^{\cdot}(Zn) + 2\,\Theta + 3\,ZnO.$$

Wir erhalten also ein Gitter, dessen Fehlordnungsgrad geringer ist. Der experimentelle Befund bestätigt diese Annahme durch die beobachtete starke Zunahme der Aktivierungsenergie. Die Zahl der aktiven und leichter beweglichen Zinkionen muß geringer sein als beim reinen Zinkoxyd.

Beim Auflösen von Li_2O im Zinkoxydgitter verdrängen einwertige Lithiumionen zweiwertige Zinkionen von ihren normalen Gitterplätzen. Auch hier wird die Elektroneutralität durch freie Elektronen hergestellt. Diese freien Elektronen stammen von den überschüssigen Zinkionen, welche die Zwischengitterplätze einnehmen. Durch den Einbau der einwertigen Lithiumionen kommt es damit zu einer Erniedrigung der Konzentration an quasi-freien Elektronen, und da die Massenwirkungsbedigung erfüllt bleiben muß, zu einer Erhöhung der Zahl der Zinkionen auf Zwischengitterplätzen. Der Bruttovorgang des Li_2O-Einbaues erfolgt nach folgender Gleichung:

$$Li_2O + 2\,Zn^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta \rightarrow 2\,Li\bullet'(Zn) + ZnO + Zno^{\cdot\cdot}.$$ [8]

Der experimentell gefundene erhöhte Reaktionsumsatz bei verhältnismäßig niederen Temperaturen steht hiermit im Einklang. Die größere Beweglichkeit der fehlgeordneten Ionen und die dadurch be-

[7] $Ga\bullet^{\cdot}(Zn)$ = Symbol für Substitution des Zinkions unter Bildung einer relativ positiv geladenen Störstelle; $Zn^{\cdot\cdot}$ = Symbol für ein Zinkion auf normalem Gitterplatz.

[8] $Li\bullet'(Zn)$ = Symbol für Substitution des Zinkions unter Bildung einer relativ negativ geladenen Störstelle.

dingte stärkere Diffusion führt zu einer Erniedrigung der Reaktionstemperatur.

Der Einbau des Lithiumoxyds in das Zinkoxydgitter ist übrigens mit einer sehr starken Volumenabnahme beim Erhitzen verbunden. Da Sinterung und Rekristallisation mit der Stärke des Diffusionsstromes zunehmen, und dieser wiederum vom Fehlordnungsgrad im Gitter abhängig ist, weist auch die starke Volumenabnahme auf einen erhöhten Fehlordnungsgrad der Ionen im lithiumhaltigen Zinkoxydgitter hin.

Abschließend ist noch zu bemerken, daß sowohl hier als auch bei den von Gensch und Hauffe[9] an Zink-Aluminium- bzw. Zink-Lithiumlegierungen durchgeführten Oxydationsversuchen eine Aktivierung der Reaktion mit einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist, daß also chemische und elektrische (auch Lumineszenz)-Aktivierung durchaus nicht gleichbedeutend sein müssen.

G.-M. Schwab und **M. Rau**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

[9] Ch. Gensch und K. Hauffe, Z. physik. Chem. **196** (1951) 427.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 133—137 (1956)

Kurze Mitteilung

Die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von *IR*-Valenzschwingungsbanden und der Elektronenstruktur von funktionellen Gruppen in aromatischen Verbindungen

(Eingegangen am 10. 8. 56)

In einer früheren Arbeit[1] sind die Frequenzverschiebungen der Valenzschwingungen νCN, $\nu_s NO_2$ und $\nu_s NO_2$ von para-substituierten Cyan- und Nitrobenzolen in Abhängigkeit vom Substituenten und vom Lösungsmittel untersucht worden. Die Frequenzen werden erniedrigt, wenn man vom Tolunitril zum *p*-Cyanodimethylanilin bzw. vom *p*-Nitrotoluol zum *p*-Nitrodimethylanilin übergeht, oder vom unpolaren Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff zu polaren Lösungsmitteln wie Chloroform, Trichloracetonitril oder Pyridin (vgl. Tab. 1).

Die Verschiebung beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel ist bei den *p*-Dimethylanilinderivaten größer als bei den *p*-Toluolderivaten. Die Verschiebung ist um so größer, je stärker die Elektrondonatorgruppe im Molekül ist. Dieser Befund wurde durch die Zunahme des Anteils der polaren Resonanzstrukturen

an der Elektronenstruktur der untersuchten Verbindungen gedeutet. Diese Strukturen werden durch polare Lösungsmittel begünstigt. Mit der Zunahme des Anteils dieser Strukturen werden die Kraftkonstanten der Bindungen $C \equiv N$ und $N = O$ und damit die Valenzschwingungsfrequenzen erniedrigt.

Mit der Zunahme des Anteils der polaren Strukturen wird die negative Ladung der endständigen Atome der Akzeptorgruppen vergrößert. Es ist anzunehmen, daß damit die mitschwingende Ladung bzw. das Übergangsmoment vergrößert wird, also auch die Intensität der Absorptionsbanden.

[1] E. Lippert, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 534.

Dieser Effekt ist auch für die Trifluormethyl-Gruppe im *p*-Trifluormethyl-*N*-Dimethylanilin zu erwarten[2].

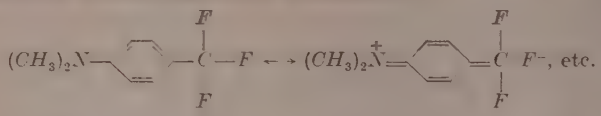


Tabelle 1. *Integralabsorption von Valenzschwingungen funktioneller Gruppen in Abhängigkeit von der Konstitution und vom Lösungsmittel* (Φ *bedeutet* —⬡—)

Nr.	Schw. form	Substanz	Lösgs. mittel	ν cm^{-1}	$\Delta_{1/2}\nu$ cm^{-1}	$\int \varepsilon_{nat}\, d\nu$ 10^3 ltr / mol cm^2	η %	$\frac{d}{dc}\int \varepsilon_{nat}\, d\nu$ $\left(\frac{10^2 \text{ ltr}}{\text{mol cm}}\right)^2$	Konz. Ber. $\frac{\text{mol}}{\text{ltr}}$	Anz. gem. Konz.
1	νCN	$Me\Phi CN$	CCl_4	2242	12,5	2,6*	0	− 0,07	0,2 − 1,4	11
2			$CHCl_3$	2241	14,5	5,5	+ 44	− 0,62	0,01	4
									—	
3		$Me_2N\Phi CN$	CCl_4	2229	11,5	9,2	+ 88	− 0,30	0,21	6
4			$CHCl_3$	2224	17,0	17,5	+ 159	− 1,0		6
5	$\nu_a NO_2$	$Me\Phi NO_2$	CCl_4	1527	11,6	17,3	0	− 1,64		5
6			CCl_3CN	1524	14,5	20,8	+ 9	− 8,7	0,008	6
									—	
7		$Me_2N\Phi NO_2$	CCl_4	1506	14,0	14,9	− 7	− 4,0	0,030	6
8			CCl_3CN	1496	22,0	19,1	+ 5	+ 7,4		4
9	$\nu_s NO_2$	$Me\Phi NO_2$	CCl_4	1350	6,0	19,1	0	− 4,6		7
10			CCl_3CN	1350	7,0	21,8	+ 6	− 9,6	0,003	6
									—	
11		$Me_2N\Phi NO_2$	CCl_4	1332	17,0	67,0	+ 88	+ 47,0	0,022	7
12			CCl_3CN	1320	23,6	56,0	+ 71	+ 175,0		6
13	$\nu_a CF_3$	$H_2N\Phi CF_3$	CCl_4	1121	13,0	39,1	0	+ 38,0		6
14			$CHCl_3$	1116	26,5	44,1	+ 7	+ 15,3	0,006	6
									—	
15		$Me_2N\Phi CF_3$	CCl_4	1117	15,0	42,1	+ 3	− 6,4	0,016	5
16			$CHCl_3$	1112	29,0	52,1	+ 15	− 1,83		6
17	$\nu_s CF_3$	$H_2N\Phi CF_3$	CCl_4	1326	12,0	51,1	0	− 39,6		5
18			$CHCl_3$	1326	13,0	48,0	− 4	− 13,2	0,006	5
									—	
19		$Me_2N\Phi CF_3$	CCl_4	1329	12,5	49,0	− 2	+ 47,1	0,026	5
20			$CHCl_3$	1327	12,0	52,4	+ 1	+ 22,8		5

* Skinner und Thompson[8] geben hierfür den Wert 2,0 an.

[2] Vgl. J. P. Roberts, R. L. Webb und E. A. McEhill, J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 408.

Die CF_3-Gruppe im Trifluortoluol besitzt drei Valenzschwingungen. Die Frequenzen der beiden hier nur untersuchten Valenzschwingungen (Tab. 1) stimmen mit den von RANDLE und WHIFFEN[3] abgegebenen Frequenzen überein. Die Zuordnung wurde in gleicher Weise wie in der vorhergehenden Arbeit für die Frequenzen der Nitrogruppe durch die Abhängigkeit der Frequenzverschiebung vom Mischungsverhältnis in Lösungsmittelmischungen gesichert. Die zweite antisymmetrische Valenzschwingung der Trifluormethyl-Gruppe bei 1190 cm^{-1} wird von anderen Banden stark überlappt und kann außerdem durch nicht vollständig kompensierte Lösungsmittelabsorption verfälscht werden. Diese Schwingung wurde deshalb nicht untersucht.

Nach HORNIG und MCKEAN[4] sind Intensitätsänderungen im allgemeinen ein besseres Maß für Änderungen der Elektronenstruktur als Frequenzverschiebungen. Das Ergebnis unserer Intensitätsmessungen enthält Tab. 1. Die Werte $A = \int \varepsilon d\nu$ sind die auf die Konzentration Null extrapolierten Integralabsorptionen. Die Bandenflächen wurden im übrigen nach den Vorschriften von RAMSAY[5] durch Ausplanimetrieren im (ε, ν)-Diagramm (Nitril- und Nitroverbindungen) bzw. aus den Maximalextinktionen ε_{max} und den Halbwertsbreiten $\Delta_{1/2}\nu$ (Trifluormethylverbindungen) bestimmt.

Die antisymmetrische Valenzschwingung (bzw. eine von ihnen) besitzt erfahrungsgemäß etwa die Frequenz und die Intensität, die für die Valenzschwingung der freien, also nicht gekoppelten Bindung zu erwarten ist[6]. Das kommt auch in den Werten der Tab. 1 zum Ausdruck. Während sich $\nu_a NO_2$ und $\nu_a CF_3$ ähnlich wie νCN verhalten, sind $\nu_s NO_2$ und $\nu_s CF_3$ weitgehend vom Lösungsmittel unabhängig.

Die relativen Änderungen der Übergangsmomente

$$\eta = \frac{\sqrt{A} - \sqrt{A'}}{\sqrt{A'}}$$

sind jeweils auf das Übergangsmoment der schwächer polaren Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff bezogen. Für die Schwingungen νCN, $\nu_a NO_2$ und $\nu_a CF_3$ wächst η beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel bei den p-Dimethylanilinderivaten bedeutend stärker als bei den Bezugssubstanzen: Bei den Benzonitrilen um 71 % statt

[3] R. R. RANDLE und D. H. WHIFFEN, J. chem. Soc. [London] **1955** 1311.

[4] D. F. HORNIG und D. C. MCKEAN, J. physik. Chem. **59** (1955) 1133.

[5] D. A. RAMSAY, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 72.

[6] G. HERZBERG, IR and RAMAN-Spectra of Polyatomic Molecules, D. van Nostrand, New York 1945.

um 44%, bei den Nitrobenzolen um 12% statt um 9% und bei den Trifluortoluolen um 12% statt um 7%. Bei den Trifluortoluolen ist zu berücksichtigen, daß als Bezugssubstanz nicht das Toluol-, sondern das Anilin-Derivat dient. Es ist zu erwarten, daß die Zunahme von η in bezug auf *p*-Trifluormethyltoluol noch größer ist.

Besonders groß ist die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität bei der Nitrilgruppe. Sie findet sich nicht nur in Lösungen in Chloroform, sondern auch in Lösungen in Pyridin und Aceton. Sie beruht daher nicht etwa auf der Proton-Donator-Eigenschaft des Chloroforms, sondern auf der Polarität des Lösungsmittels. Dieser Befund spricht nicht dagegen, daß sich zwischen dem Chloroform und der Nitrilgruppe Wasserstoffbrücken ausbilden. Er besagt lediglich, daß der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung auf die Intensität der Nitrilbande vergleichsweise gering ist. Das steht im Einklang mit der Erfahrung an der Karbonylbande bei 1700 cm^{-1}, deren Verhalten mit dem der Nitrilbande gut vergleichbar sein dürfte.

Quantitative Angaben über die durch die Polarisation des Lösungsmittels bedingte Zunahme des Anteils der zwitterionischen Resonanzstruktur an der Elektronenstruktur des Grundzustandes lassen sich an Hand dieser Daten noch nicht machen. Ebenso lassen sich auch noch keine Aussagen über die Zunahme der Resonanzenergie oder über die Änderung anderer Moleküleigenschaften mit dem Lösungsmittel machen, wie das etwa aus der Abhängigkeit der Integralabsorption von der Konstitution von meropolaren Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln möglich ist[7].

Die vorliegenden Ergebnisse sind nicht nur von Interesse in bezug auf die Kenntnis der Elektronenstruktur von aromatischen Verbindungen, sondern auch von Bedeutung für die Anwendung der Infrarotspektroskopie in der quantitativen analytischen Chemie. Die Integralabsorptionen der Banden funktioneller Gruppen können nicht nur von der Konstitution, sondern in hohem Maße auch vom Lösungsmittel abhängen, und zwar auch dann, wenn keine Mischassoziation (z. B. durch Wasserstoffbrücken) vorliegt.

Experimentelles: Das Apparative und die Herkunft und Reinigung der Lösungsmittel ist in der vorhergehenden Mitteilung[8] beschrieben worden. Die Anzahl der gemessenen Spektren und der Konzentrationsbereich, aus dem auf die Konzentration Null extrapoliert wurde, ent-

[7] P. Sensi und G. G. Gallo, Gazz. chim. ital. 85 (1955) 235.

[8] M. W. Skinner und H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1955, 487.

halten die beiden letzten Spalten der Tabelle. Der mittlere relative Fehler $\Delta A/A$ beträgt $\pm 10\,\%$. — *p*-Cyanotoluol (Merck-Präparat) wurde aus Alkohol umkristallisiert; *FP* 29 °C. — *p*-Dimethylaminobenzonitril wurde aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd erhalten, der mit Hydroxylaminchlorhydrat in sein Oxim und mit Essigsäureanhydrid in das Nitril übergeführt wurde; *FP* 73,5 °C. — *p*-Nitrotoluol (Merck-Präparat) wurde aus Alkohol umkristallisiert; *FP* 51 °C. — *p*-Dimethylaminonitrobenzol wurde dargestellt durch Nitrieren von Dimethylanilin; *FP* 164 °C. — *p*-Aminotrifluormethylbenzol wurde uns dankenswerterweise zur Verfügung gestellt von Dr. Finger, University of Illinois, und im Vakuum bei 7 mm *Hg* und 68 °C destilliert. — *p*-Dimethylaminotrifluormethylbenzol wurde hergestellt durch Methylierung von *p*-Aminotrifluormethylbenzol mit Methyljodid[2]; *FP* 67 °C.

E. Lippert und **W. Vogel**

Laboratorium für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Buchbesprechungen

Messen und Rechnen in der Physik. Von Dr. Phil. Habil. ULRICH STILLE. Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1955. Großoktav, VIII, 416 Seiten mit 6 Abbildungen, 54 Tabellen und 35 Tafeln. Preis Ganzleinen DM 54.—.

Physiker haben bei dem Thema „Maßsysteme" oft ein ungutes Gefühl. Wer hätte sich noch nicht über das leidige Problem geärgert, Größen aus einem Maßsystem in ein anderes umrechnen zu müssen? Warum werden gleiche Größenarten in verschiedenen Maßsystemen verschieden definiert? In den Lehrbüchern findet man nur unbefriedigende Auskunft auf diese für die ganze Physik grundlegenden Fragen.

Hier ist durch ein in seiner Art einmaliges Werk Abhilfe geschaffen worden: Das Buch von Prof. U. STILLE über „Messen und Rechnen in der Physik" behandelt, wie der Untertitel sagt, die „Grundlagen der Größeneinführung und Einheitenfestlegung". In einem ersten Teil werden ausführlich die Begriffe Größe, Einheit, Größengleichungen usw. auseinandergesetzt. Die nächsten vier Teile behandeln die Größenarten und Einheiten in den verschiedenen Teilgebieten der Physik. Der letzte Teil trägt die Überschrift „Werte für Konstanten". Endlich folgen auf weiteren 54 Seiten 35 große Tafeln, in denen die in der Physik gebräuchlichen Größenarten, Dimensions- und Einheitensysteme noch einmal tabelliert zusammengestellt sind, und die die für die Praxis so wichtigen Umrechnungsfaktoren für die Zahlenwerte von Größen in verschiedenen Maßsystemen enthalten.

Fragen des Maßsystems werden in der Physik selten ohne Polemik diskutiert. Prof. STILLE geht den umgekehrten Weg: Er behandelt alle wichtig gewordenen Maßsysteme von einem übergeordneten Standpunkt aus in ihrer historischen Entwicklung und zeigt an Hand dieser Entwicklung die für und wider der verschiedenen Beschreibungsweisen auf. Eine Fülle internationaler Empfehlungen und gesetzlicher Bestimmungen sind in ihrem Originaltext wiedergegeben. Man verfolgt mit Spannung, welche Schwierigkeiten bei der einwandfreien Definition physikalischer Größenarten zu überwinden sind und welche Mühe ständig in den Staatsinstituten für die Festlegung und Überwachung von Maßeinheiten aufgewandt werden muß. Der ausgeschliffene Stil des Verfassers hebt sich deutlich von dem in anderem naturwissenschaftlich-technischen Schrifttum ab. Den umfangreichen Tabellenteil wünscht man sich auf jeden Schreibtisch, an dem mit physikalischen Größen gearbeitet wird. Der Text wendet sich vor allem an den Wissenschaftler, der das Gesamtgebäude der Physik kritisch betrachten will. Durch seine klaren Begriffsbestimmungen wird dieses Buch das Standard-Werk in allen Fragen der Größeneinführung und der Maß-Einheiten werden.

W. Martienssen, Göttingen

Solid State Physics. (Advances in Research and Applications) Band 1, herausgegeben von FREDERICK SEITZ und DAVID TURNBULL. Academic Press Inc., New York 1955. XII, 469 Seiten. Preis 10$.

Die Herausgeber stellen im Vorwort fest, daß das Gesamtgebiet der Festkörperphysik heute nicht mehr von einem einzelnen Autor dargestellt werden könne (wie es F. SEITZ noch 1940 versucht hat). Dafür soll das auf etwa 12 Bände berechnete Sammelwerk eintreten, dessen erster vorwiegend mit den Zuständen der Kristalle und ihrer elektronentheoretischen Deutung befaßter Band hier vorliegt.

Ein besonders wertvoller Artikel ist der von P. WIGNER und F. SEITZ verfaßte über die qualitative Analyse der Kohäsion in Metallen, der in seiner von Formeln fast freien Darstellung auch weiteren Kreisen empfohlen werden sollte, wenn er auch zeigt, daß man auf diesem für die Kristallchemie fundamentalen Gebiet in den letzten 15 Jahren rein theoretisch wenig fortgeschritten ist. Die mathematischen Methoden der Ein-Elektronen-Funktionen in Metallen bespricht J. R. REITZ. Die noch wenig bekannte „Quantum-Defekt-Methode" wird von F. S. HAM dargestellt. D. PINES bespricht die theoretischen Fragen der Wechselwirkung der (vorwiegend freien) Elektronen, vor allem die von ihm mit BOHM theoretisch aufgefundenen und inzwischen experimentell bestätigten Plasmaoszillationen im Elektronengas der Metalle. Speziellen Fragen, nämlich einer thermodynamischen Theorie der Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen in Legierungen und einer halbempirischen Darstellung der Verhältnisse in Valenz-Halbleitern sind die Artikel von T. MUTO und Y. TAKAGI sowie von H. Y. FAN gewidmet. — Der Wert des neuen Werks steht außer Zweifel, es bleibt aber die Frage, ob es in den weiteren Bänden gelingen wird, noch mehr als bisher die Verbindung zwischen den verschiedenen Artikeln herzustellen und damit auch die empirischen Verhältnisse (wie auch manche europäische Arbeiten) noch mehr heranzuziehen.

U. Dehlinger, Stuttgart.

Kernmomente. Von HANS KOPFERMANN. Zweite, neubearbeitete Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Frankfurt am Main 1956. Mit 197 Abbildungen. XVI, 463 Seiten Gr.-8°, Preis Ganzleinen DM 54.—.

Die zweite Auflage des Buches von HANS KOPFERMANN: Kernmomente, von einem der gründlichsten Kenner des Gebietes, der mit einer großen Zahl von Schülern bis in die neueste Zeit wichtigste theoretische und experimentelle Beiträge zu seiner Entwicklung geliefert hat, mit großem didaktischem Geschick und mit einer in allen Teilen erkennbaren Sorgfalt meisterhaft geschrieben, stellt gegenüber der ersten Auflage praktisch ein neues Buch dar. Während im Jahre 1941 — zur Zeit des Erscheinens der ersten Auflage — das vorliegende Material über Kernmomente noch verhältnismäßig unvollständig war, hat die Ermittlung der Kernmomente der Grundzustände der stabilen und langlebigen radioaktiven Kerne, auf die sich der Verfasser bewußt beschränkt, in der Zwischenzeit außerordentliche Fortschritte gemacht, besonders durch die Ver-

wendung der Hochfrequenzmethoden bei Gasen, Flüssigkeiten und Kristallen (magnetische Kernresonanz, Kernquadrupol-Resonanz, paramagnetische Resonanz).

Im ersten Kapitel, in dem die Grundlagen der magnetischen und elektrischen Wechselwirkungen der Atomkerne mit ihrer Umgebung dargestellt sind, werden die Ergebnisse der Hyperfeinstrukturuntersuchungen an freien Atomen besprochen, soweit sie mit Atomstrahlmethoden und mit optischer Interferenzspektroskopie durchgeführt wurden. Dieser älteren Methode verdankt man die Ermittlung der meisten Drehimpulsquantenzahlen, magnetischen Dipolmomente und elektrischen Quadrupolmomente, deren Genauigkeit durch die Hochfrequenzmethoden allerdings wesentlich vergrößert wurde. Auch die Isotopieverschiebung in den Atomspektren wird hier ausführlich behandelt.

Im zweiten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, die Methoden (magnetische und elektrische Molekularstrahl-Radiofrequenzspektroskopie, Mikrowellenspektroskopie) und die Ergebnisse der Kernmomentuntersuchungen an freien Molekülen, einschließlich der Bestimmung des magnetischen Dipolmoments des Neutrons besprochen.

Das dritte Kapitel behandelt die Hochfrequenzmethoden, die bisher für Kernmomentuntersuchungen an Gasen, Flüssigkeiten und Kristallen verwendet worden sind. Die zahlreichen Anwendungen dieser Methoden auf Probleme der Chemie, der Metall- und Festkörperphysik, die wohl in Zukunft eine immer größere Bedeutung erhalten werden, konnten leider nicht aufgenommen werden.

Das vierte Kapitel, in dem die Ergebnisse der Kernmomentforschung im Lichte der modernen Kernmodellvorstellungen diskutiert werden, enthält eine vorzügliche Darstellung des Schalenmodelles, das trotz verhältnismäßig einfacher Annahmen außer den Diskontinuitäten der Kernbindungsenergien auch die Gesetzmäßigkeiten der Drehimpulse und Paritäten der Kerngrundzustände erstaunlich gut zu beschreiben gestattet. Ein Vergleich der theoretischen mit den experimentell gefundenen Werten zeigt den Wert und die Grenzen dieses Modells.

In einem Tabellenanhang sind experimentelle und theoretische Daten in vorzüglicher Weise zusammengestellt.

Das KOPFERMANNsche Buch, dessen Ausstattung vortrefflich ist, kann nicht nur dem Kernphysiker, sondern auch dem an modernen Untersuchungsmethoden interessierten Physikochemiker warm empfohlen werden.

W. Groth, Bonn

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 141—161 (1956)

Die Resonanzenergien der Parachinone

Auf Grund der Präzisionsmessungen ihrer Verbrennungswärmen durch Herrn Gerhard Wittwer

Inaugural-Dissertation, Universität Frankfurt/Main

Von

A. Magnus

(Eingegangen am 7. 6. 56)

Das von A. Magnus und F. Becker beschriebene Verbrennungskalorimeter wurde durch Konstanthaltung der Badtemperatur bei 25 °C und zusätzlicher Verwendung einer Öldiffusionspumpe so weit verbessert, daß der mittlere Versuchsfehler einer Messungsreihe auf etwa den zehnten Teil herabgesetzt wurde. Mit dem verbesserten Kalorimeter wurde ein Anzahl von Chinonen untersucht, deren Resonanzenergien für jede aromatische Doppelbindung ebenso groß wie die des Ausgangskohlenwasserstoffs gefunden wurden, wenn es sich um Parachinone in gerader Reihe angeordneter Benzolringe handelte. Die von H. Hartmann und E. Lorenz für die Resonanzenergien dieser Verbindungen ausgesprochene Teilsystemregel konnte bestätigt werden.

A. Magnus und F. Becker[1] haben ein bereits im Jahre 1932 gebautes Verbrennungskalorimeter beschrieben, mit dem Präzisionsmessungen der Verbrennungswärme aromatischer Kohlenwasserstoffe ausgeführt wurden. Das Kalorimeter bestand aus einem Kupferblock im Gewicht von 28 kg, der an drei dünnen Stahldrähten am Deckel einer innen verzinnten zylindrischen Stahlflasche hing. Der innen vergoldete Bombenraum im Kupferblock, der mit einem aufschraubbaren Kupferdeckel fest verschlossen werden konnte, war mit den im allgemeinen üblichen Einrichtungen ausgestattet. Unter dem Kupferblock im Abstande von etwa 10 cm hing an drei anderen Stahldrähten ein Aluminiumblock etwa gleicher Größe, der mit dem Kupferblock nur durch eine von beiden Metallkörpern elektrisch gut isolierte Thermosäule von 60 Elementen Kupfer-Konstanten verbunden war.

[1] A. Magnus und F. Becker, Z. physik. Chem. **196** (1951) 378.

Die Stromzuführungen zur Zündung im Bombenraum und die Ableitungen der Thermosäule waren isoliert durch den Deckel der Stahlflasche, an dem die Metallkörper hingen, hindurchgeführt. Die Stahlflasche selbst besaß einen Stutzen mit Metallschliff, an den die Gaszuleitung zu einer Pumpeinrichtung zwecks Herstellung eines guten Hochvakuums angeschlossen wurde. Die Stahlflasche stand in einem 235 Liter fassenden Metallkessel mit Wasser von etwa 20°C, das kräftig durchgerührt wurde und für leidliche Thermokonstanz sorgte. Wegen aller weiteren Einzelheiten muß auf die eingangs erwähnte Arbeit verwiesen werden.

Die Messung der Verbrennungswärme bestand darin, daß die bei der Verbrennung im Bombenraum frei werdende Wärme den Kupferblock heizte, so daß seine Temperatur im Gegensatz zu der konstant bleibenden des Aluminiumblocks, der als thermisches Gegengewicht diente, eine beträchtliche Erhöhung erfuhr. Die hierdurch hervorgerufene Änderung der *EMK* der Thermosäule wurde mit einem Diesselhorst-Kompensator gemessen, in dessen letzter Dekade jede Einheit einer Spannung von 0,1 Mikrovolt und damit einer Temperaturdifferenz von rund 1/24000° entspricht.

Auf Absolutmessungen, die eine Eichung der Kapazität des Kupferblocks mit elektrischer Energie bedingt hätten, wurde wegen des dadurch verursachten beträchtlichen Mehraufwandes an Arbeit und Kosten verzichtet. Vielmehr wurde Benzoesäure, die sich als Standardsubstanz gut bewährt hat und von der Firma Merck in reinster Form gerade für kalorimetrische Messungen in den Handel gebracht wird, als Vergleichssubstanz benutzt.

Das Kalorimeter in der von Magnus und Becker beschriebenen Form hat sich gut bewährt. Denn eine Serie von 15 Eichmessungen ergab als Änderung der *EMK* der Thermosäule nach Umrechnung auf Standardbedingungen für die Verbrennung von je 1 g Benzoesäure einen Betrag von

$$6913{,}51 \pm 0{,}86 \text{ Mikrovolt}$$

mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung von 0,12%. Legt man als Verbrennungswärme für 1 g Benzoesäure den von W. A. Roth angegebenen Wert von 6318,4 cal zugrunde, so entspricht jedes Mikrovolt Änderung der Thermokraft einer Verbrennungswärme von 0,91392 cal.

Verbesserungen der Meßmethode

1. Wie erwähnt, war bei den bisherigen Versuchen auf volle Temperaturkonstanz des Wasserbades nicht geachtet worden. Die Folge davon war, daß sich im Wasserbade, dessen Temperatur möglichst in der Nähe von 20°C gehalten wurde, Temperaturschwankungen zeigten, die sich, wenn auch nur schwach, störend bemerkbar machten. Vor allem aber war im Wasserbade immer ein Temperaturgradient in vertikaler Richtung vorhanden, der verhinderte, daß die zwei Metallkörper des Kalorimeters vor der Messung gleiche Temperatur annahmen und behielten. Von einer Ausbildung des Bades zu einem gut konstant gehaltenen Thermostaten war daher eine merkliche Besserung zu erwarten.

2. Zur Temperaturregelung wurde, wie es vielfach üblich ist, Toluol mit seinem beträchtlichen Ausdehnungskoeffizienten benutzt. Dabei mußte vor allem darauf geachtet werden, daß der Regulator auf kleinste Temperaturänderungen sehr rasch anspricht. Das setzt voraus, daß die der Temperaturänderung unterworfene Toluolmenge in ein Gefäß mit gut wärmeleitenden Wandungen sehr großer Oberfläche eingeschlossen ist. Deshalb wurde als Gefäß ein Kupferrohr von nur 5 mm lichter Weite aber 22 m Länge und daher über 400 cm^3 Rauminhalt mit einer Oberfläche von nahezu ½ m^2 gewählt, das schlangenförmig derart gebogen war, daß es 5 mm von der Kesselwand entfernt gleichmäßig in 22 Windungen über den ganzen Umfang des Bades verteilt war. An beide Enden des Kupferrohres waren mit Quecksilber gefüllte Glasgefäße mit Woodschem Metall als Verbindungsmaterial gekittet. Es wurde darauf geachtet, daß alle Luftblasen entfernt waren. Zwischen Toluol und Quecksilber befand sich eine 4 cm lange Schicht einer bei 25°C gesättigten wäßrigen Natriumchloridlösung, die nach Dony-Hénault[2] ein Kriechen des Toluols unter das Quecksilber verhindert, das die Ursache eines langsamen Ansteigens der Thermostatentemperatur werden könnte.

Zur Heizung wurde ein gerade ausgespannter 0,2 mm starker Platindraht benutzt, der von 5 cm oberhalb des Gefäßbodens bis 5 cm unterhalb der Wasseroberfläche reichte. Er wurde von einem Dauerstrom von etwa 20 Watt durchflossen, der auf 175 Watt anstieg, wenn der Thermoregulator in üblicher Weise ein den Hauptstrom schließen-

[2] O. Dony-Hénault, Bull. Soc. chim. Belgique **19** (1905) 97; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **11** (1905) 3.

des Relais betätigt hatte. Beide Stromteile konnten mittels Hilfswiderständen so einreguliert werden, daß die Heiz- und Abkühlungsperioden von je etwa 4 min gleich lang waren. Die Ansprechempfindlichkeit des Thermoregulators berechnet sich für eine Verschiebung des Quecksilbers um 0,5 mm in der Kapillare auf $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Grad. Erwähnung verdient noch, daß der Thermostat gegen ungleichmäßige Einflüsse von außen durch das Isolationsmaterial Iporka geschützt wurde, das nicht nur seitlich, sondern auch unterhalb des Bades zwischen Holzbrettern in dem großen schon früher verwandten Holzkasten angebracht wurde. Oben erhielt der Thermostat einen Deckel aus 3,5 mm starkem Eisenblech, auf dem zusätzlich eine 8 mm dicke Asbestplatte befestigt war. An seiner Unterseite trug der Deckel ein 9 m langes Kupferrohr von 8 mm lichter Weite, das spiralförmig gebogen gleichmäßig über die Fläche verteilt war. Mit einer kleinen Kreiselpumpe wurde Thermostatenwasser durch dieses Rohr getrieben und floß dann in das Bad zurück, so daß auch der Luftraum über dem Bade die gleiche Temperatur besaß. Zur Hauptrührung des Wassers wurde eine außerhalb aufgestellte Sihi-Pumpe mit einem Fördervolumen von 25 Liter in der Minute verwandt, die das Wasser dicht über dem Boden vertikal aufwärts ansaugte und es längs der Gefäßwand 15 cm unter der Oberfläche wieder zurückdrückte. Dadurch wurde erreicht, daß die gesamte Wassermenge im Gefäß zirkulierte und außerdem kräftig durcheinander gewirbelt wurde, so daß stets ein großer Teil der Wasserfüllung mit dem Regulator in Berührung kam. Außerdem erwies es sich als notwendig, das innen evakuierte Stahlgehäuse auf kleine, 5 cm hohe Stützen zu stellen damit das temperaturregulierte Wasser auch darunter ständig ausgetauscht wurde.

Das durch eine Pfeiffersche Ölpumpe und anschließende Quecksilberdiffusionspumpe aus Stahl von Leybold hergestellte Vakuum, in dem das Kalorimeter mit seinem thermischen Gegengewicht hing, ist von Magnus und Becker nicht gemessen worden. Es dürfte im günstigsten Falle etwa 10^{-4} Torr betragen haben. Da unter den Wärmeverlusten des Kupferblocks neben der Ableitung durch die Thermosäule, die sich nicht vermindern ließ, die Wärmeleitung der Luftreste zwischen Kupferblock und Gefäßwandung die Hauptrolle spielte, war zu erwarten, daß eine Verbesserung des Vakuums sich nützlich erweisen würde. Um dabei zu zuverlässigen Ergebnissen zu gelangen, war ein Ausbau der Vakuumeinrichtung erforderlich. Während also das Kalorimeter im engeren Sinne, nämlich die Stahlflasche, an deren

Deckel die Metallkörper hingen, im wesentlichen unverändert bleiben konnte, mußte das Gehäuse mit dem großen Wasserkessel und die sich daran anschließende Pumpeinrichtung einer gründlichen Änderung unterzogen werden. Zu diesem Zweck wurde zwischen die von MAGNUS und BECKER benutzte Pumpeinrichtung, bestehend aus rotierender Ölpumpe und Quecksilberdiffusionspumpe und dem Kalorimeterraum eine dreistufige Öldiffusionspumpe der Firma Leybolds Nachf. eingeschaltet, die mit dem Hochvakuumöl *H* der genannten Firma betrieben wurde. Um von dieser Pumpe den Quecksilberdampf der anderen Diffusionspumpe fernzuhalten, wurde zwischen den beiden Diffusionspumpen eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle eingeschaltet. Damit die große Sauggeschwindigkeit der Öldiffusionspumpe (35 Ltr. sec^{-1} bei 10^{-3} Torr) für die Evakuierung des Kalorimeterraumes, dessen Metallflächen ja dauernd kleine Gasmengen abgaben, voll zur Wirkung kam, war es nötig, den Strömungswiderstand der Rohrverbindung möglichst klein zu gestalten. Deswegen wurde hierfür ein nahtloses Stahlrohr von 55 mm lichter Weite bei 5 mm Wandstärke benutzt und außerdem die Länge der Leitung auf 110 cm verkürzt. Die Hochvakuumleitung wurde so an den Kalorimeterraum herangeführt, daß das Stahlverbindungsrohr auf einer Länge von 19 cm vom Wasser des Thermostaten umspült wurde. Dadurch wurden Wärmeverluste des Kalorimetergefäßes nach außen vermieden.

3. Zur Messung des Gasdruckes im Innern des Kalorimetergefäßes wurde ein Ionisationsmanometer vom Typ des Philips-Vakuummeters benutzt, das nach Angaben von E. C. EVANS und K. E. BURMASTER[3] gebaut wurde. Auf Einhaltung aller angegebenen Maße wurde geachtet. Als Magnet wurde ein Spezialmagnet der Deutschen Edelstahlwerke benutzt, der in einem Spalt von 19 mm eine Feldstärke von etwa 2000 Gauß besaß. Auf eine genaue Eichung des Vakuummeters konnte verzichtet werden, da es nur darauf ankam, bei allen Versuchen dieselbe Größenordnung des Vakuums von wenigstens 10^{-5} Torr zu erreichen. Damit der Druck an der entscheidenden Stelle, nämlich im Innern des Kalorimetergefäßes, gemessen wurde, war das Meßsystem, bestehend aus dem Magnet, den gut isoliert auf dessen Pole geklebten Anodenplatten und dem Kathodenring am Deckel des Kalorimetergefäßes befestigt worden. Diese Anordnung erlaubte die Feststellung, daß sich das Anbringen einer Kühlfalle zwischen Kalori-

[3] E. C. EVANS und K. E. BURMASTER, Proc. I. R. E. 38 (6) (1950) 651.

metergefäß und Öldiffusionspumpe hinsichtlich der Güte des Endvakuums sehr günstig auswirkt, da im Laufe von 30 min nach Füllen dieser Kühlfalle mit flüssiger Luft der vom Manometer angezeigte Druck auf etwa den dritten Teil absank.

4. Der Stahldeckel des Kalorimetergefäßes, dessen Auflagefläche mit Apiezonfett gedichtet wurde, enthielt Bohrungen für die 6 Drahtdurchführungen, die mit dem Kunstharz „Araldit" Typ 101 zuverlässig eingekittet waren. Es handelte sich dabei um die Zünddrähte, die Anschlußleitungen der Thermosäule und die Zuleitungen zum Vakuummeter. An der Einrichtung im Innern der kalorimetrischen Bombe und ihres Verschlusses ist nichts geändert worden. Deswegen waren Verbesserungen in der Präzision der Messungen nur als Folge der Temperaturkonstanz im Außenraum und der geringeren Wärmeleitung im Kalorimetergefäß zu erwarten.

Während die Versuchstemperatur von genau 25°C des Wasserbades leicht einzuregulieren und dauernd konstant zu halten war, erwiesen sich die Vorbereitungen einer kalorimetrischen Messung als recht zeitraubend. So benötigte der Temperaturausgleich zwischen den zwei großen Metallkörpern des Kalorimeters, wenn man die *EMK* der Thermosäule im Hochvakuum vor dem Versuch völlig zum Verschwinden bringen wollte, vier volle Tage. Um die zu einem Versuch benötigte Zeit nicht übermäßig anwachsen zu lassen, wurde eine Messung bereits begonnen, wenn die Thermospannung zwischen den zwei Metallkörpern unter $3 \cdot 10^{-5}$ Volt gesunken war, wodurch der Gang in der Vorperiode auf unter 10^{-7} Volt in 2 min absank. Das Vorzeichen des Ganges wechselte je nach den Temperaturverhältnissen beim Zusammensetzen des Apparates. Besonders wichtig war die Abnahme um 20% der sogenannten Abkühlungskonstanten k, unter der das Verhältnis aus der Gangdifferenz $(g_1 - g_2)$ vor und nach der Verbrennung zu der auf den Moment der Zündung von beiden Seiten linear extrapolierten Temperaturdifferenz $(T_1 - T_2)$ verstanden werden soll.

Neueichung des Kalorimeters

Zur Eichung des Kalorimeters wurde wieder die Verbrennungswärme der standardisierten Benzoesäure von E. Merck in Darmstadt benutzt, für die bei 25°C ein Wert von 6317,3 cal g^{-1} als wahrscheinlichster Wert gelten darf. Sie wurde der Bestimmung der Kapazität des Kalorimeters zu grunde gelegt. Hierfür dienten 15 Messungen,

deren Durchführung und Ergebnisse im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Aus der mehrere Wochen im Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrten Benzoesäure wurden zunächst kleine zylindrische Pastillen von etwa 300 mg Gewicht gepreßt, die vor der Wägung mit einem Haarpinsel von lose anhaftendem Kristallstaub befreit wurden. Nach guter Durchlüftung des Arbeitsraumes wurden zunächst diese Pastillen und dann auch das zur Zündung benötigte Stück des Baumwollfadens in lufttrockenem Zustand auf der mikrochemischen Analysenwaage „Proja" der Firma Sartorius in Göttingen auf einige Gamma genau gewogen. Zur Umrechnung des Gewichtes der Pastillen auf den luftleeren Raum wurde für Benzoesäure der Literaturwert ihrer Dichte, 1,2659 g cm^{-3}, verwandt. Für die zu dieser Umrechnung weiterhin benötigten Werte des jeweils herrschenden Luftdrucks und der Luftfeuchtigkeit konnten wegen der Geringfügigkeit der dadurch bedingten Korrektur die vom Wetteramt der Stadt Frankfurt am Main auf Anfrage mitgeteilten Zahlen benutzt werden. Nach der Wägung wurde der Baumwollfaden um die Pastille geschlungen, diese in das Verbrennungsschälchen aus Quarzglas von 3 cm Durchmesser und 5 mm Tiefe eingelegt und der Baumwollfaden lose um den vorher an das Zündgestänge des Deckels der kalorimetrischen Bombe befestigten Platin-Zünddraht einige Male herumgewickelt. Vorher war in den 210 cm^3 fassenden Bombenraum 1 cm^3 Wasser einpipettiert worden, das einmal vordestilliert und dann noch einmal in einer Quarzapparatur destilliert worden war. Nach diesen Vorbereitungen wurde die kalorimetrische Bombe fest verschraubt. Um die darin eingeschlossene Luft durch möglichst reinen Sauerstoff zu ersetzen, wurde aus einer mit Sauerstoff gefüllten Stahlflasche der Firma Griesheim-Autogen in Frankfurt am Main in das Kalorimeter zunächst Sauerstoff bis zu einem Drucke von 15 Atm. eingelassen, der wieder abgelassen wurde, um dann endgültig auf 30 Atm. aufgefüllt zu werden. Nach Anschließen der Zündleitungen wurde die Bombe mit ihrem „thermischen Gegengewicht" in den Stahlrezipienten versenkt, dessen Deckel mit Apiezonfett gut abgedichtet wurde. Dann wurde auch der Thermostat mit seinem Deckel fest verschlossen und die Thermostatenregelung in Betrieb gesetzt. Der Kalorimeterraum im Rezipienten wurde zunächst noch nicht ausgepumpt, um die darin befindliche Luft zum Temperaturausgleich zwischen dem Kalorimeter und der Gefäßwandung sowie zwischen den durch die Thermosäule verbundenen Metallkörpern zu

benutzen. So gelang es, über Nacht Temperaturdifferenzen im allgemeinen weitgehend auszugleichen. Am folgenden Morgen wurde mit der Evakuierung des Rezipienten begonnen, die im allgemeinen 36 Std. fortgesetzt werden mußte, um das gewünschte Endvakuum zu erreichen. Wenn dann auch die von der Thermosäule angezeigte Temperaturdifferenz hinreichend klein war, konnte mit dem Versuch begonnen werden.

Zur Messung der *EMK* der Thermosäule wurde wieder der Diesselhorst-Kompensator von Otto Wolff in Berlin benutzt. Wegen der starken Verminderung der Temperaturgänge in der Vor- und Nachperiode, die der vorzüglichen Temperaturkonstanz des Wasserbades und der Verbesserung des Vakuums im Kalorimeterraum zu verdanken war, konnte ein empfindlicheres Nullinstrument, nämlich ein Zernicke-Galvanometer der Firma J. Kipp & Zonen in Delft verwendet werden. Leider konnte es nicht völlig erschütterungsfrei aufgestellt werden. Deswegen mußten die Messungen nachts ausgeführt werden und außerdem war es nötig, den Nullpunkt und die Empfindlichkeit des Instruments vor jeder Einzelmessung nachzuprüfen. Im Mittel erzeugte bei einem Außenwiderstand von 90Ω eine Spannung von 10^{-7} Volt einen Ausschlag von 6,6 mm bei einem Skalenabstand von etwa 4 m. In der Vorperiode mit ihrem stets besonders kleinen Gang ist eine Ablesegenauigkeit an dem jeweils durch das Glockenzeichen einer Uhr gekennzeichneten Zeitpunkt von 0,1 Skalenteilen, in der Nachperiode mit ihrem größeren Gang von 0,3 Skalenteilen möglich. Da die Thermokraft der 60 Thermoelemente Kupfer-Konstanten etwa 2,4 Millivolt je Grad beträgt, war es demnach möglich, Temperaturänderungen in der Größenanordnung von 10^{-6} Grad noch zu erkennen. Für die Zuleitungen zum Kompensator und weiter zum Galvanometer wurde zur Ausschaltung unkontrollierbarer Störungen hochisoliertes, abgeschirmtes Kabel verwendet.

Die Gangbeobachtungen wurden hinsichtlich der Zeiteinteilung und der Benutzung des Kompensators in der von Magnus und Becker beschriebenen Weise durchgeführt. Als angenehme Erleichterung erwies sich die Verwendung der obenerwähnten Uhr, die regelmäßig jede Minute ein Glockenzeichen gab und eine Beobachtung des Sekundenzeigers mit dem Auge überflüssig machte. Nach kurzer Übung gelang es, in dem zwischen zwei aufeinander folgenden Spannungsmessungen liegenden Zeitintervall von 2 min den Doppelumschalter des Kompensators für Batteriestrom und Thermostrom umzulegen,

mit dem Normalelement die richtige Einstellung des Vorschaltwiderstandes nachzukontrollieren, die Empfindlichkeit zu messen und zur Ablesung der Thermokraft beim zweiten Gongschlag der Uhr bereit zu sein.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Eichungsversuche durch Verbrennung von Benzoesäurepastillen angegeben. Die Tabelle enthält in Spalte 1 das Vakuumgewicht der verwendeten Pastille. Spalte 2 gibt das Gewicht des zur Zündung benutzten Baumwollfadens an, dessen Verbrennungswärme zu 3,9235 cal für 1 mg gemessen worden war. In der dritten Spalte ist die Menge des in dem Quarzschälchen des Kalorimeters nach der Verbrennung verbliebenen Rußrückstandes angegeben, dessen Masse durch Zurückwiegen des Schälchens nach Ausglühen an der Atmosphäre ermittelt wurde. Nach Roth[4] beträgt bei 25°C die Verbrennungswärme von 1 mg Ruß 8,16 cal. Die vierte Spalte enthält eine Angabe über die Anzahl cm³ einer 1/13,81 normalen Sodalösung, die zum Titrieren der bei der Verbrennung im Kalorimeter aus Luftresten gebildeten Salpetersäure mit Kongorot als Indikator benötigt wurde. Die Titration wurde mit einer Mikrobürette

Tabelle 1

Pastille Vak.-Gew. mg	Baumw.-Faden mg	Ruß-rückst. mg	Soda-lösg. cm³	Thermokr. Mikrovolt	Mikrovolt cal⁻¹
293,066	2,016	0,234	0,483	2023,690	1,089252
264,370	2,569	0,307	0,216	1827,642	1,089249
269,515	2,462	0,337	0,346	1861,708	1,089249
293,827	2,599	0,158	0,294	2031,853	1,089236
278,197	3,046	0,077	0,420	1927,081	1,089241
280,280	3,393	0,403	0,412	1939,979	1,089230
282,507	1,871	0,176	0,399	1950,829	1,089247
284,955	3,220	0,369	0,269	1971,577	1,089246
284,996	3,087	0,357	0,238	1971,376	1,089255
269,647	3,172	0,152	0,357	1868,050	1,089240
270,845	3,053	0,238	0,359	1857,010	1,089232
284,030	3,086	0,122	0,284	1966,217	1,089238
280,596	2,854	0,193	0,460	1940,762	1,089232
282,185	2,132	0,174	0,166	1949,451	1,089226
276,435	2,606	0,222	0,241	1911,563	1,089225

Mittelwert: $1{,}089240 \pm 8 \cdot 10^{-6}$

[4] W. A. Roth, Thermochemie, Sammlg. Göschen, Bd. 1057, S. 77/78.

auf 0,01 cm³ genau ausgeführt. Die Konzentration der Sodalösung war so gewählt worden, daß der Verbrauch von je 1 cm³ bei der Titration einer von 1 cal Bildungswärme begleiteten Salpetersäuremenge entspricht[4]. Durch Zusammenfassung der den ersten vier Spalten entsprechenden Wärmebeträge erhält man, wenn man die — übrigens schon nach WASHBURN[5] auf Standardbedingungen umgerechnete — Verbrennungswärme von 1 g Benzoesäure gleich 6317,3 cal setzt, die Wärmemengen welche die in der fünften Spalte angegebenen Änderungen der Thermokraft verursacht haben.

Sie waren selbstverständlich auf Grund der Gangbeobachtungen in der von MAGNUS und BECKER[1] angegebenen Weise korrigiert worden. Dividiert man dann diese Zahlen durch die zugehörigen Wärmemengen, so erhält man die in Spalte 6 angegebenen Werte für die durch 1 cal hervorgerufene Thermokraft. Bringt man an ihrem Mittelwert noch die WASHBURN-Korrektur[5] an, die zu 0,0725% gefunden wurde, so erhält man als endgültigen Wert für 1 cal eine Spannungsänderung von 1,088450 Mikrovolt, oder auch: 1 Mikrovolt Spannungsänderung wird durch 0,918738 cal hervorgerufen.

Vorbereitung der Messungen

Im Anschluß an die Eichungen sollte das Kalorimeter dazu benutzt werden, die Verbrennungsenthalpien einiger Chinone zu messen, deren Absorptionsspektren von HARTMANN und LORENZ[6] bestimmt worden waren. Das Hauptergebnis dieser Arbeit bestand darin, daß die zwei Chinongruppen jedes Molekül in zwei aromatische Teilsysteme spalten, deren π-Elektronensysteme voneinander völlig getrennt sind. Die kalorimetrischen Messungen sollten zur Entscheidung der Frage herangezogen werden, ob sie die Gültigkeit der Teilsystemregel bestätigen.

Da die Resonanzenergien aromatischer Verbindungen nur wenige Prozent der um die Sublimationswärme vermehrten Verbrennungswärmen sind und, wenn man aus ihnen auf Gesetzmäßigkeiten schließen will, man die Resonanzenergien sehr genau kennen muß, ist es verständlich, daß die Messungen mit einer außerordentlichen Genauigkeit durchgeführt werden müssen. Dazu genügt es aber nicht, die Meßgenauigkeit so weit zu verfeinern, wie es durch den Ausbau des Kalorimeters geschehen ist, sondern außerdem müssen die verwendeten Sub-

[5] E. W. WASHBURN, Bur. Standards J. Res. **10** (1933) 525.

[6] H. HARTMANN und E. LORENZ, Z. Naturforsch. 7a (1952) 360.

stanzen den höchsten überhaupt erreichbaren Reinheitsgrad besitzen. In welcher Weise die untersuchten Stoffe behandelt worden sind, soll deshalb zunächst besprochen werden.

1. 1,4 (*p*) Benzochinon.

Benzochinon wurde als technisches Produkt von E. Merck in Darmstadt bezogen. Seine Reinigung ist sehr bequem durch Sublimation möglich. Es wurde zweimal bei Atmosphärendruck und einmal zur Vermeidung von Gaseinschlüssen im Hochvakuum sublimiert. Es ergeben sich lange, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 115,5°C.

2. 1,4 (*p*) Naphthochinon.

Naphthochinon wurde von den Farbwerken Hoechst, Frankfurt am Main-Höchst, zur Verfügung gestellt. Zur Reinigung wurde es zunächst einer Wasserdampfdestillation unterzogen und anschließend mehrmals aus Alkohol bzw. Cyklohexan unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Es ergeben sich hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 125,3°C.

3. 9,10 (*p*) Anthrachinon.

Anthrachinon wurde als technisches Produkt von E. Merck in Darmstadt bezogen. Zunächst wurde es mehrfach aus Alkohol bzw. aus Dioxan unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert. Die letzten Spuren einer intensiv gelbfärbenden Verunreinigung konnten erst mittels Filtration in benzolischer Lösung durch eine mit standardisiertem Al_2O_3 (nach Brockmann) gefüllte Adsorptionssäule entfernt werden. Nach erneutem mehrfachen Umkristallisieren ergaben sich farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 286°C.

4. 5,12 (*p*) Tetracenchinon.

Tetracenchinon wurde nach Angaben von Gabriel und Leupold[7] durch Oxydation aus von den Rüttgerswerken in Frankfurt am Main bezogenem Tetracen dargestellt. Trotz mehrfacher Umkristallisation aus Eisessig unter Verwendung von Aktivkohle blieben stark rotfärbende Verunreinigungen zurück, die wiederum lediglich durch Filtration durch ein mit Al_2O_3 gefülltes Adsorptionsrohr entfernt werden konnten. Hierzu erwies sich Benzol trotz der geringen Löslichkeit des Chinons darin als das am besten geeignete Lösungsmittel. Während des nachfolgenden mehrfachen Umkristallisierens wiesen die langen, zitronengelben Kristallnadeln einen konstanten Schmelzpunkt von 294°C auf.

[7] S. Gabriel und E. Leupold, Ber. 31 II (1898) 1280.

5. 6,13 (*p*) Pentacenchinon

Pentacenchinon wurde nach E. Clar[8, 9] durch Oxydation von 6,13 Dihydropentacen dargestellt. Durch sehr vorsichtiges Sublimieren der Ausgangssubstanz und Oxydation mit SeO_2 in Nitrobenzol konnte die Ausbeute gegenüber den Literaturangaben wesentlich erhöht werden. Zur Reinigung wurde das Pentacenchinon mehrmals aus Pyridin unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt von 392°C konstant blieb. Eine weitere Reinigung war leider nicht möglich; denn eine Sublimation ist wegen starker Zersetzung der Substanz mit zu großem Substanzverlust verbunden und die Anwendung der chromatographischen Methode scheidet deswegen aus, weil das Pentacenchinon in allen dafür geeigneten Lösungsmitteln unlöslich, Pyridin aber für diese Methode ungeeignet ist.

6. 1—2 Benzanthra (*p*) 9,10 chinon (Siriusgelb *G*)

Das Benzanthrachinon wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen bezogen. Es wurde zunächst bei Atmosphärendruck sublimiert und dann mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Es ergaben sich große, stark glänzende, tiefgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 168°C.

7. 9,10 (*o*) Phenanthrenchinon

Das Phenanthrenchinon wurde von der Firma Cassella Farbwerke Mainkur AG. in Frankfurt am Main-Fechenheim zur Verfügung gestellt, konnte aber durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig noch nicht hinreichend gereinigt werden. Der Schmelzpunkt betrug 204°C. Der Rest einer sehr intensiv rotgefärbten Verunreinigung konnte erst durch Adsorption in einem mit Al_2O_3 gefüllten Adsorptionsrohr aus benzolischer Lösung entfernt werden. Erneut aus Benzol umkristallisiert, ergaben sich große, blättchenförmige, organgefarbige, gelbglänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 208,5°C.

8. 3—4, 9—10 Dibenzpyren-5,8-chinon

Das Isodibenzpyrenchinon wurde von der Firma Cassella Farbwerke Mainkur AG. in Frankfurt am Main-Fechenheim zur Verfügung gestellt. Mehrmals aus Monochlorbenzol umkristallisiert, ergaben sich lange, rote gelbglänzende Nadeln vom konstant bleibendem Schmelzpunkt 379°C.

---

[8] E. Clar und F. John, Ber. 63 (1930) 2967.

[9] E. Clar, Ber. 82 (1949) 513.

9. Hydrochinon

Von E. Merck in Darmstadt wurde Hydrochinon für Photozwecke schon in verhältnismäßig reinem Zustande bezogen. Nach Filtration durch eine mit Al_2O_3 gefüllte Adsorptionssäule wurde es nach R. NIETZKI[10] mehrfach aus H_2SO_3-haltigem Wasser umkristallisiert und anschließend rasch unter einer Stickstoffatmosphäre getrocknet. Die langen farblosen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 170,1°C.

Für die Umkristallisation der Substanzen wurden nur reinste Lösungsmittel p.a. von E. Merck oder Riedel de Haen benutzt. Sämtliche Substanzen wurden nach ihrer Reinigung in einer Trockenpistole bei 80° oder 100° und 0,5 Torr 60 Minuten lang getrocknet und anschließend wegen ihrer Lichtempfindlichkeit im verdunkelten Exsikkator über P_2O_5 bei Atmosphärendruck aufbewahrt.

Auffällig ist, daß das chromatographisch gereinigte Phenanthrenchinon in blättchenförmigen Kristallen anfällt, während es meist als in Nadeln kristallisierend beschrieben wird. Die blättchenförmige Modifikation ist erstmalig von WILLGERODT und ALBERT[11] beschrieben worden. Da es ihnen gelungen war, die Blättchen in die Nadelform umzuwandeln, nicht aber den umgekehrten Prozeß durchzuführen, schlossen sie, zumal die Blättchenform auch bei der Sublimation in Erscheinung tritt, daß diese Form entsprechend den Aussagen der OSTWALDschen Stufenregel eine instabilere Modifikation des Phenanthrenchinons darstellt. Die Umwandlung der Blättchenform in die Nadelform gelingt nun sehr leicht, wenn man die Blättchen aus technischem, nicht gereinigtem Aceton umkristallisiert; aber auch die umgekehrte Umwandlung ist ausführbar, wenn man die Nadeln in Benzol gelöst durch eine mit Aluminiumoxyd gefüllte Adsorptionssäule laufen läßt und anschließend aus Benzol umkristallisiert. Das legt die Vermutung nahe, daß die Blättchenform den reineren Kristallen entspricht, die auch ein etwas größeres Molekulargewicht und einen merklich höheren Schmelzpunkt zeigen.

Die Messungen

Um bei der Verbrennung von Pastillen der genannten Substanzen etwa die gleiche Meßgenauigkeit zu erreichen wie bei den Eichungen, waren einige zusätzliche Vorsichtsmaßnahmen erforderlich. So hatte

[10] R. NIETZKI, Ber. **19** (1886) 1467.

[11] C. WILLGERODT und B. ALBERT, J. prakt. Chem. **84** (1911) 385.

sich z. B. gezeigt, daß sich Hydrochinon schon nach etwa 24 Stunden, wenn es im Kalorimeter bei 25° unter 30 atm einer mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoffatmosphäre aufbewahrt wurde, unter intensiver Rotfärbung oxydierte. Aber auch für die meisten Chinone waren keine einwandfreien Resultate bei der Verbrennung ungeschützter Pastillen zu erwarten, weil die Flüchtigkeit dieser Verbindungen kleine Substanzmengen in den Kalorimeterraum eintreten ließ, die nicht verbrannten, wie aus dem intensiven Geruch der Abgase der Verbrennung einwandfrei hervorging. Übrigens wurde auch die Feststellung des genauen Pastillengewichts durch die Flüchtigkeit der Substanzen erschwert.

Folgendes Verfahren hat sich zur Vermeidung der durch die Flüchtigkeit verursachten Unsicherheit bewährt: Die in der Pastillenpresse geformte Pastille wurde, nachdem sie von anhaftendem Staub der Substanz befreit war, auf die Mikrowaage gelegt und dann wurde der Gang der Gewichtsabnahme durch Verdampfung nach der Uhr eine Zeitlang beobachtet. Dieser Gang erwies sich immer als ganz konstant Infolgedessen konnte man das Gewicht der Pastille für den Augenblick berechnen, in dem sie an einem umgeschlungenen Baumwollfaden hängend in geschmolzenes Paraffin eingetaucht wurde, wodurch sie eine jede weitere Verdampfung hindernde Schutzschicht erhielt, deren Masse durch erneute Wägung ermittelt wurde. Die Verbrennungswärme dieses Hartparaffins der Firma Merck in Darmstadt, das im Temperaturbereich von 53° bis 55° erstarrte und eine Dichte von 0,902 g cm^{-3} besaß, wurde durch zwei besondere Versuche mit einem mittleren Fehler von 0,0167 % zu 11048,8 cal g^{-1} bestimmt. Alle Wägungen waren selbstverständlich auf den luftleeren Raum bezogen worden. Deswegen waren von einigen Substanzen die Dichten, soweit in der Literatur keine exakten Angaben darüber zu finden waren, gemessen worden[12].

Infolge der Flüchtigkeit der Chinone und der dadurch bedingten Verwendung der Paraffinhülle wurde das Meßverfahren nicht unerheblich kompliziert. Nachdem die mit der gewogenen Schutzschicht an einem gewogenen Baumwollfaden hängende Pastille bekannten Gewichts in möglichst reinem Sauerstoff verbrannt war, wurde wie bei den Eichungen der Rußrückstand gewogen und die gebildete Salpetersäure titrimetrisch ermittelt. Aus den Messungen des Ganges der Thermokraft wurde der gesamte Anstieg berechnet. Diese Zahl wurde dann

[12] A. Eucken und R. Suhrmann, Phys. Chem. Praktikumsaufgaben, Leipzig 1948, S. 4.

auf den allein durch das verbrannte Chinon hervorgerufenen Anteil reduziert. Durch Division durch die verbrannte Menge des Chinons erhielt man für jede Substanz vergleichbare Zahlen, die nach Anbringung der WASHBURN-Korrektur[5] zu Mittelwerten vereinigt und auf Grund der Eichungsversuche mit Benzoesäure auf cal g^{-1} umgerechnet wurden. Tab. 2 enthält die Versuchsergebnisse ohne Angabe der vorstehend erwähnten Einzelheiten. In der ersten Spalte steht der Name der verbrannten Substanz, in Spalte 2 die Verbrennungswärme in cal g^{-1} und in Spalte 3 der mittlere Versuchsfehler in Prozenten.

Tabelle 2

Substanz	Verbrennungswärme	Mittlerer Fehler
Benzochinon	6027,10	0,0105
Naphthochinon	6963,50	0,0124
Amthrachinon	7395,23	0,0186
Tetracenchinon	7741,58	0,0138
Pentacenchinon	7979,65	0,0272
Phenanthrenchinon	7368,27	0,0022
Benzanthrachinon	7659,10	0,0137
i-Dibenzpyrenchinon	7840,49	0,0213
Hydrochinon	6128,70	0,0317
Paraffin	11048,80	0,0167

Um diese Zahlen theoretisch verwerten zu können, sind noch zwei wichtige Umrechnungen erforderlich. Zunächst ist zu berücksichtigen, daß die Verbrennungen bei konstantem Volumen stattgefunden haben, die Zahlen also noch auf konstanten Druck umzurechnen sind. Diese Korrekturen sind verhältnismäßig klein; sie betragen größenordnungsmäßig 0,1 % des gemessenen Wertes. Erheblich größer, nämlich meist mehr als 1 %, sind die Sublimationswärmen der Chinone, die den Energiebetrag angeben, der erforderlich ist, um ein Mol des Chinons durch Beseitigung der Gitterenergie in den Gaszustand überzuführen. Um diesen Betrag ist also die Verbrennungswärme der verdampften Substanz, die allein theoretisch interessiert, größer als die des Festkörpers.

Tab. 3 enthält in Spalte 2 die auf cal Mol^{-1} umgerechneten Verbrennungswärmen bei konstantem Volumen, in Spalte 3 bei konstantem Druck und in Spalte 4 die Sulimationswärmen, die in einer eigenen Versuchsserie gemessen wurden. Eine unmittelbare kalorimetrische Messung konnte selbstverständlich nicht ausgeführt werden. Deswegen wurden zur Berechnung unter Anwendung der Gleichung

von CLAUSIUS-CLAPEYRON Messungen der Dampfdruckkurven benutzt. Diese wurden nach einer statischen Methode mit einer einfachen von E. W. BALSON, K. B. DENBIGH und N. K. ADAMS[13] angegebenen Apparatur gemessen. Um das von ihnen benutzte Quecksilberventil zu sparen, wurde die Glasapparatur nach ihrer Evakuierung von der Pumpe abgeschmolzen und dann in ein großes mit Paraffinöl gefülltes Becherglas, das als Thermostat diente, eingesetzt, so daß sie völlig eintauchte. Das Paraffinöl wurde kräftig gerührt und mittels eines Tauchsieders auf die gewünschte Temperatur gebracht, die auf 0,1° genau abgelesen werden konnte. Da kein Kathetometer zur Verfügung stand, wurde das Manometer an einer Spiegelglasskala abgelesen. Bei einigen Substanzen konnte Quecksilber als Manometerflüssigkeit nicht benutzt werden, weil in dem interessierenden Temperaturgebiet ihr Dampfdruck zu klein war. Deshalb wurde leicht angefärbtes Apiezonöl der Firme Leybold (Dichte bei 25° 0,867 g cm^{-3}) benutzt, nachdem festgestellt worden war, daß durch eine höchstens minimale Löslichkeit der Substanzdämpfe darin keine meßbaren Fehler verursacht wurden. Bei der Durchführung verschiedener Meßreihen waren die Druckmessungen bis auf 0,1 mm reproduzierbar.

Bei der Auswertung der Dampfdruckmessungen stellte sich heraus, daß der Kurvenverlauf im $\log p - 1/T$-Diagramm selbst in dem engen Temperaturbereich, der benutzt wurde, durchaus nicht linear ist, sondern bei steigender Temperatur im Sinne einer infolge Gitterauf-

Tabelle 3

Substanz	Verbr.-W. V = const. kcal Mol^{-1}	Verbr.-W. p = const. kcal Mol^{-1}	Subl.-W. kcal Mol^{-1}
Benzochinon	651,482	651,482	15,0
Naphthochinon	1101,263	1101,559	17,3
Anthrachinon	1539,686	1540,278	26,8
Tetracenchinon	1999,331	2000,219	26,0
Pentacenchinon	2460,255	2461,439	27,8
Phenanthrenchinon	1534,103	1534,695	21,9
Benzanthrachinon	1978,040	1978,928	19,8
i-Dibenzpyrenchinon	2605,676	2606,860	26,9
Hydrochinon	674,819	675,115	24,8

[13] E. W. BALSON, K. G. DENBIGH und N. K. ADAM, Trans. Faraday Soc. **43** (1947) 42.

weitung durch räumliche Ausdehnung abnehmenden Gitterenergie, also sinkender Sublimationswärme verläuft. Aus diesem Grunde wurde bei 25°C an die log $p - 1/T$-Kurve eine Tangente gelegt und aus deren Anstieg durch Multiplikation mit 4,573 die Sublimationswärme bei der Temperatur des Verbrennungskalorimeters ermittelt. Die Genauigkeit dieser Messungen ist wegen der Unsicherheit in der Beurteilung der Neigung der Dampfdruckkurven nicht sehr groß, so daß man mit Fehlern bis etwa 5% rechnen muß. Eine kritische Betrachtung einiger Literaturwerte zeigt aber, daß auch andere mit wesentlich komplizierteren Verfahren gewonnenen Werte von Sublimationswärmen häufig keine größere Genauigkeit beanspruchen können[14].

Ein Vergleich der in Tab. 3 angegebenen Werte für die Verbrennungsenthalpien mit Literaturwerten ist in einigen Fällen möglich. Stets liegen die hier angegebenen Werte tiefer als die entsprechenden Literaturwerte, eine Tatsache, die dadurch gedeutet werden kann, daß bei jenen Werten keine Umrechnung auf das Vakuumgewicht stattgefunden hat, die WASHBURN-Korrektur nicht angebracht worden ist und weil die Literaturwerte im allgemeinen für Zimmertemperatur und nicht für 25°C gelten. Alle diese Ursachen wirken in gleichem Sinne, in dem die Abweichungen gefunden wurden.

Die Resonanzenergie der Chinone

Als Resonanzenergie einer aromatischen Verbindung bezeichnet man bekanntlich den Energiebetrag, der im Vergleich mit einer aliphatischen Verbindung zur Zerstörung der aromatischen Doppelbindungen zusätzlich aufgewendet werden muß. Hierbei werden die in jedem aromatischen Sechsring vorhandenen 6 π-Elektronen unter Energieaufwand, eben der Resonanzenergie, verbraucht. Zur Feststellung dieses Aufwandes muß man den Energiebetrag zum Vergleich heranziehen, der bei der Verbrennung auftreten würde, wenn die Doppelbindungen aliphatischer Natur wären. Dazu muß man die aus zahlreichen Messungen erschlossenen Werte der bei der Lösung bestimmter aliphatischer Bindungen infolge der Verbrennung auftretenden molaren Energiebeträge kennen. Hierbei wird man sich, da verschiedene Verfasser etwas unterschiedliche Zahlen angegeben haben, auf die Werte eines einzigen Verfassers beschränken müssen. Im vorliegenden Falle sollen die von F. KLAGES[15] berechneten Zahlen benutzt werden.

[14] A. S. COOLIDGE und M. S. COOLIDGE, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 102.
[15] F. KLAGES, Ber. **82** (1949) 358.

Während man bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit den aus der Erfahrung gut bewährten Zahlen für die C-H-Bindung und die einfache und doppelte Kohlenstoffbindung auskommt, tritt eine beträchtliche Schwierigkeit auf, wenn sauerstoffhaltige Verbindungen betrachtet werden sollen. Wenn z. B. an Kohlenstoff doppelt gebundener Sauerstoff auftritt, läßt sich aus den Verbrennungswärmen von Ketonen und Aldehyden kein einwandfreier Energiebetrag für die aliphatische C-O-Bindung angeben, weil die berechneten Werte sehr stark streuen. Will man also aus den gemessenen Verbrennungswärmen der Chinone zu Schlüssen auf die darin auftretenden Resonanzenergien gelangen, so muß man versuchen, für die hier auftretenden C-O-Bindungen unter der Voraussetzung, daß in diesem ganz speziellen Verbindungstyp konstante Bindungswerte gefunden werden sollten, einen zuverlässigen Wert zu bestimmen. Hierzu gehen wir folgendermaßen vor: Wir stellen zunächst eine Tabelle der von Klages angegebenen, als zuverlässig anzusprechenden molaren Bindungsenergien auf.

Tabelle 4

Bindung	Molarer Energiebeitrag
C–H	je 54,0 kcal
C–C	„ 49,3 kcal
C=C	„ 117,4 kcal
jeder aromatische Sechsring	1,0 kcal
jeder nichtaromatische Sechsring	— 3,4 kcal

Das einzige der untersuchten Chinone, dessen Resonanzenergie uns a priori bekannt ist, weil es eine nichtaromatische Verbindung mit der Resonanzenergie null ist und deshalb kein Inkrement besitzt, aber als Sechsring das Dekrement (— 3,4) aufweist, ist das Benzochinon. Die experimentell beobachtete Verbrennungswärme der gasförmigen Substanz mit 666,5 kcal wird gefunden, wenn man für die zwei C=O-Gruppen zusammen einen Wert von 21,9 kcal einführt, den man nun auch für alle anderen Chinone verwenden wird. Tab. 5 enthält die Ergebnisse.

Von den dem Benzochinon folgenden Parachinonen lassen sich nun einige bezüglich ihrer Resonanzenergie mit den Kohlenwasserstoffen, von denen sie sich ableiten, und den in Parastellung hydrierten Kohlenwasserstoffen vergleichen. Tab. 6 enthält die genannten Verbindungen und die für jedes π-Elektronenpaar durch Division durch die Zahl der aromatischen Doppelbindungen berechneten Resonanzenergien.

Tab. 6 zeigt, daß die Hydrierung einer Doppelbindung nicht nur die Zahl der π-Elektronen vermindert, sondern außerdem die Resonanzenergie jeder aromatischen Doppelbindung um etwa 1 kcal schwächt, während in den Parachinonen die Zahl der π-Elektronen mit denen der hydrierten Verbindungen parallel geht, die Resonanzenergie jeder aromatischen Doppelbindung dagegen für die Chinone, deren Sechsringe geradlinig angeordnet sind, mit denjenigen der aromatischen Kohlenwasserstoffe übereinstimmt. Ganz anders ist aber das Verhalten des

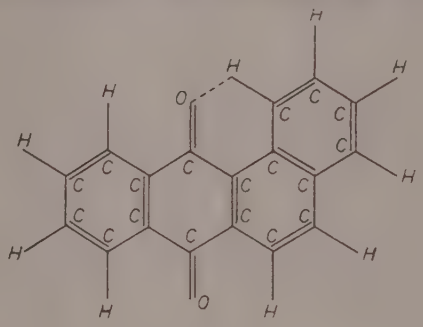


Tabelle 5

Chinon	Verbrennungsenthalpie experimentell	Verbrennungsenthalpie berechnet	Resonanzenergie
Benzochinon	666,5	666,5	0
Naphthochinon	1118,9	1158,2	39,3
Anthrachinon	1567,1	1649,9	82,8
Tetracenchinon	2026,2	2141,6	115,4
Pentacenchinon	2489,2	2633,3	144,1
Benzanthrachinon	1998,7	2141,6	142,9
Phenanthrenchinon	1556,6	1649,9	93,3
i-Dibenzpyrenchinon	2633,8	2845,8	212,1

Tabelle 6

	Kohlenwasserstoff Aromatisch	Kohlenwasserstoff Dihydriert	Parachinon
Naphthalin	67,1:5 = 13,4	36,7:3 = 12,2	39,3:3 = 13,1
Anthracen	96,6:7 = 13,8	76,6:6 = 12,7	82,8:6 = 13,8
Tetracen	129,6:9 = 14,4	106,8:8 = 13,4	115,4:8 = 14,4
Pentacen			144,1:10 = 14,4
Benzanthracen	130,4:9 = 14,5		142,9:8 = 17,9

Benzanthrachinons, dessen Resonanzenergie diejenige des isomeren Tetracenchinons um 27,5 kcal übertrifft, während sich die Resonanzenergien von Tetracen und Benzanthracen nur um knapp 1 kcal unterscheiden.

Benzanthrachinon

Die Erklärung hierfür dürfte in der Struktur des Benzanthrachinons zu suchen sein, in dem, wie die Strukturformel zeigt, zweifellos eine Wasserstoffbrücke (punktiert gezeichnet) zwischen dem gewinkelt angesetzten aromatischen Ring und dem benachbarten Sauerstoffatom des Chinons vorhanden ist. Wenn man annimmt, daß diese Wasserstoffbrücke die Doppelbindungen der zwei Sauerstoffatome in das π-Elektronensystem einbezieht, also zwei Elektronenpaare zusätzlich hervorruft, so erhält man für jedes der zehn Elektronenpaare eine Resonanzenergie von 14,3 kcal, also fast genau denselben Wert wie im Tetracenchinon, im Tetracen oder im Benzanthracen.

Phenanthrenchinon und *i*-Dibenzyprenchinon sind keine Parachinone. Die nach der Teilsystemregel auftretende Teilung des π-Elektronensystems in völlig getrennte Stücke ist also nicht zu erwarten. Die verhältnismäßig großen Resonanzenergien für jede aromatische Doppelbindung von 15,9 kcal im Phenanthrenchinon und sogar von 19.3 kcal im Dibenzpyrenchinon mit seinen 11 $C=C$-Doppelbindungen weisen in diese Richtung. Übrigens zeigt auch das Phenanthren mit 103,5 : 7 = 14,8 kcal je Doppelbindung einen um 1 kcal höheren Wert als das isomere Anthracen mit 13,8 kcal.

Etwas aus dem Rahmen dieser Untersuchung fällt die Messung der Verbrennungswärme des Hydrochinons. Da es aus einem rein aromatischen Sechsring besteht, müßte es die gleiche Resonanzenergie wie das Benzol, also 36 kcal, besitzen. Diesen Wert erhält man, wenn man als Bindungskonstante jeder C-O-H-Gruppe 9,4 kcal einsetzt.

Als Hauptergebnis der Arbeit dürfte die Schlußfolgerung anzusehen sein, daß die Doppelbindungen der Sauerstoffatome in Parachinonen, wie Hartmann und Lorenz schon geschlossen hatten, keinen Beitrag zur Resonanzenergie liefern und deshalb das π-Elektronensystem zerstückeln, wenn nicht besondere Strukturverhältnisse dies verhindern.

Die eingangs dieser Arbeit beschriebenen Verbesserungen der Meßanordnung konnten nur deshalb eingeführt werden, weil hinreichende Mittel hierfür zur Verfügung standen. So verdient insbesondere die Unterstützung aus dem Fonds der Chemischen Industrie Erwähnung,

die zur Beschaffung der zum Konstanthalten der Temperatur benötigten Einrichtung, insbesondere auch zur Anschaffung der Sihi-Pumpe benutzt werden konnte. Ferner ermöglichte das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellte ZERNICKE-Galvanometer eine erhebliche Vergrößerung der Ablesegenauigkeit. Für die Hilfen möchte ich hier, zugleich im Namen von Herrn Dr. WITTWER, unseren aufrichtigsten Dank aussprechen.

Außerdem haben wir aber auch einer ganzen Reihe industrieller Firmen für ihre opferbereite Hilfe durch Lieferung der bei der Arbeit benötigten Chemikalien zu danken. Da ist z. B. der von der Firma Griesheim-Autogen für die Füllung des Bombenraumes gelieferte sehr reine Sauerstoff zu nennen, der die durch Salpetersäurebildung bei der Verbrennung erforderliche Korrektur in sehr mäßigen Grenzen hielt. Aber auch bei dem Bezug der zum großen Teil nicht im Handel erhältlichen, der Verbrennung unterworfenen Chemikalien waren wir auf die freundliche Unterstützung durch die chemische Industrie weitgehend angewiesen. Auch dafür möchten wir den im Text stets erwähnten Firmen unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 162—173 (1956)

Über die Zuordnung der Banden bei den Spektren komplexer Vanadin(III)-Verbindungen

Von

H. HARTMANN und C. FURLANI

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. 6. 56)

Zusammenfassung

Auf Grund früher erhaltener Resultate über die Absorptionsspektren komplexer Vanadin(III)-Verbindungen sowie neuerer Untersuchungen über die Spektren des Hexaharnstoffvanadin(III)-Ions, deren Ergebnisse mitgeteilt werden, wird gezeigt, daß die kurzwellige Absorptionsbande der oktaedrischen Vanadin(III)-Komplexe zweifach ist und daß der Übergang von dem tiefsten Spaltprodukt des ^3F-Grundterms zu dem oberen $^3T_{1g}$-Term mit ausgesprochenem P-Charakter nur den weniger intensiven Anteil dieser Bande darstellt. Man kann also die Absorptionseigenschaften der oktaedrischen Vanadin(III)-Komplexe in ihren großen Zügen lediglich auf Grund der berechneten Aufspaltung des ^3F-Grundterms des freien Ions verstehen.

In früheren Arbeiten[1, 2] haben wir die zwei langwelligen Banden der Spektren oktaedrischer Komplexe des dreiwertigen Vanadins und insbesondere des Vanadin-hexaaquo-ions den Übergängen zwischen den Spaltprodukten des Triplett-F-Grundterms des V^{3+}-Ions zugeordnet. Die Richtigkeit dieser Zuordnung ist inzwischen von BALLHAUSEN[3] mit dem Hinweis darauf angezweifelt worden, daß es im Termsystem des freien Vanadin(III)-Ions neben dem ^3F-Grundzustand noch einen tiefliegenden ^3P-Zustand gebe, dessen Anwesenheit bei der Ermittlung des Termsystems des Vanadin-Ions im Komplex berücksichtigt werden müsse. BALLHAUSEN und JØRGENSEN kommen zu dem Schluß, daß die zweite Absorptionsbande oktaedrischer V^{3+}-Komplexe

[1] F. E. ILSE und H. HARTMANN, Z. physik. Chem. **197** (1951) 239; Z. Naturforsch. **6a**, 12 (1951) 751.

[2] H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. Naturforsch. **6a** (1951) 754.

[3] J. BJERRUM, C. J. BALLHAUSEN und C. K. JØRGENSEN, Acta chem. scand. **8** (1954) 1275; C. K. JØRGENSEN, ibid. **9** (1955) 116.

dem Übergang zwischen dem $^3T_{1g}(^3F)$-Grundterm und einem Term zuzuordnen sei, der noch sinnvoll als Folgeprodukt des ^3P-Terms aufgefaßt werden kann.

Nach der Meinung der genannten Autoren sollte dann, neben den zwei bekannten Banden im UV-Spektralgebiet, noch eine dritte Absorptionsbande (mit $\bar{\nu}_{max}$ 37 000 cm^{-1}) auftreten[3]. Diese erwartete Bande ist nun bisher in keinem Fall eindeutig nachgewiesen worden, so daß die Berechtigung der von Ballhausen gegen unsere Zuordnung erhobenen Einwände noch nicht erwiesen ist. Wir haben, um die also noch nicht endgültig gelöste Frage der Zuordnung entscheiden zu können, experimentelle und theoretische Untersuchungen angestellt, über deren Ergebnisse wir hier berichten.

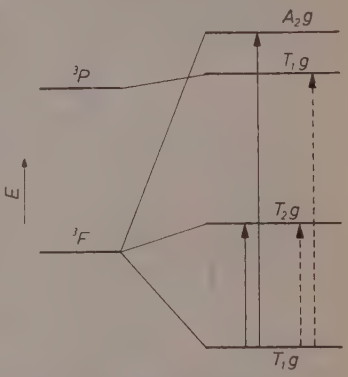


Abb. 1. Aufspaltungsbild der Tripletterme des V^{3+}-Ions in Komplexen der Symmetrie O_h und Zuordnung der Übergänge (schematisch)
→ Unsere Zuordnung
– – – – → Zuordnung nach Ballhausen[3]

Termsystem des V^{3+}-Ions in oktaedrischen Komplexen

Die Aufspaltung des ^3F-Grundterms des Vanadin(III)-Ions in einem Feld oktaedrischer Symmetrie ist schon von Hartmann und Ilse berechnet worden[1]; es entstehen drei Aufspaltungsprodukte, die zu den irreduziblen Darstellungen A_{2g}, T_{1g} und T_{2g} der O_h-Gruppe gehören. Aus der beim V^{3+}-Ion vorliegenden Konfiguration d geht aber neben dem ^3F-Term noch ein weiterer Triplettterm, u. z. ein Triplett P, hervor, der im oktaedrischen Feld nicht aufgespalten wird, und in einen T_{1g}-Term übergeht. Es ist also damit zu rechnen, daß zwischen diesem Term und dem gleichrassigen Spaltprodukt des ^3F-Terms eine wesentliche Konfigurationswechselwirkung stattfindet. Da bei Vernachlässigung der Konfigurationswechselwirkung der $T_{1g}(^3F)$-Term das am tiefsten liegende Spaltprodukt des Triplett F ist, und die Entfernung von dem anderen T_{1g}-Term ziemlich groß ist, sollte die Konfigurationswechselwirkung in diesem Fall nicht sehr stark sein; im allgemeinen spielt aber dieser Effekt bei der Ermittlung der Termsysteme der Komplexionen eine wichtige Rolle (z. B. im Fall der

Cr^{3+}-Komplexe[4] wird der quantitative Einklang mit den experimentellen Ergebnissen nur nach Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung befriedigend). In unserem Fall führt er zu einer besseren Übereinstimmung des berechneten Verhältnisses der Frequenzen der beiden Banden mit den experimentellen Werten.

Die Eigenfunktionen des ^3F-Terms, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der O_h-Gruppe transformieren, sind schon von HARTMANN und ILSE angegeben worden[1]:

$$
\begin{aligned}
^3F : T_{1g} : f_1 &= \sqrt{\frac{1}{5}}\,[2\,(\mathrm{IV\ V}) - (\mathrm{II\ III})] \\
f_2 &= \sqrt{\frac{1}{20}}\,[(\mathrm{II\ V}) + 4\,(\mathrm{III\ IV}) + \sqrt{3}\,(\mathrm{I\ V})] \\
f_3 &= \sqrt{\frac{1}{20}}\,[(\mathrm{II\ IV}) - 4\,(\mathrm{III\ V}) - \sqrt{3}\,(\mathrm{I\ IV})] \\
T_{2g} : f_4 &= (\mathrm{I\ III}) \\
f_5 &= \frac{1}{2}\,[\sqrt{3}\,(\mathrm{II\ V}) - (\mathrm{I\ V})] \\
f_6 &= \frac{1}{2}\,[\sqrt{3}\,(\mathrm{II\ IV}) - (\mathrm{I\ IV})] \\
\mathrm{A}_{2g} : f_7 &= (\mathrm{I\ II})\,.
\end{aligned}
$$

Die entsprechenden Eigenfunktionen zu ^3P sind:

$$
\begin{aligned}
^3P : T_{1g} : p_1 &= \sqrt{\frac{1}{20}}\,[2\,(\mathrm{IV\ V}) + 4\,(\mathrm{II\ III})] \\
p_2 &= \sqrt{\frac{3}{5}}\,(\mathrm{I\ V}) + \sqrt{\frac{1}{5}}\,[(\mathrm{II\ V}) - (\mathrm{III\ IV})] \\
p_2 &= \sqrt{\frac{3}{5}}\,(\mathrm{I\ IV}) - \sqrt{\frac{1}{5}}\,[(\mathrm{II\ IV}) + (\mathrm{III\ V})]\,.
\end{aligned}
$$

Die Matrixelemente zum Säkularproblem der Konfigurationswechselwirkung zwischen den beiden T_{1g}-Termen (an dem die Eigenfunktionen f_1, f_2, f_3, p_1, p_2 und p_3 beteiligt sind, sind zum Teil schon von HARTMANN und ILSE angegeben worden[1]; die übrigen Matrixelemente sind alle gleich Null, bis auf das Integral:

$$
\begin{aligned}
(f_1|V|p_1) = (p_1|V|f_1) = (f_2|V|p_2) = (p_2|V|f_2) = -(f_3|V|p_3) \\
= -(p_3|V|f_3) = \frac{2}{5}\,(E_1 - E_2) = a\,.
\end{aligned}
$$

[4] H. HARTMANN und H.-H. KRUSE, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 9.

Wenn man:

$$\Delta E\,(T_{1g}\,[^3F]) = \frac{1}{5}\,(E_1 - 9\,E_2) = A$$

$$\Delta E\,(T_{1g}\,[^3P]) = \frac{1}{5}\,(4\,E_1 - 6\,E_2) - 13120\ \mathrm{cm}^{-1} = B$$

setzt, kann man die Determinantengleichung des oben genannten Problems in folgende Gleichung umformen:

$$E_{1,2} = \frac{A+B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2 + a^2}$$

Diese Gleichung liefert die endgültige Lage der T_{1g}-Terme.

Für die numerische Ausführung der Rechnung müssen wir noch den Wert des Produktes fR kennen[1]. f (effektive Kernladungszahl) ergibt sich aus den Emissionsspektren des V (IV) und ist gleich 2,30; der Wert von R (Abstand Ion-Ligand) ist aus röntgenographischen Messungen in diesem Fall nicht bekannt, liegt aber bei vielen Komplexen der Übergangselemente der ersten großen Periode immer in derselben Größenordnung; wir haben $R = 3{,}5\ aE$ angenommen. Dann ist $fR = 8{,}01$ und, wenn man die Liganden als Dipole mit $\mu = 1{,}30\ aE$ auffaßt, erhält man das in Abb. 2 dargestellte Aufspaltungsbild.

Dann ist für die Übergänge:

$$T_{1g}\,(^3F) \rightarrow T_{2g}\,(^3F) : \bar{\nu} = 12400\ \mathrm{cm}^{-1}\ (\mathrm{exp.}\ 16250\ \mathrm{cm}^{-1})$$
$$T_{1g}\,(^3F) \rightarrow A_{2g}\,(^3F) : \bar{\nu} = 26200\ \mathrm{cm}^{-1}\ (\mathrm{exp.}\ 24200\ \mathrm{cm}^{-1})\,.$$

Die Übereinstimmung mit der beobachteten Lage der Banden ist also nicht sehr gut; zwischen dem Experiment und der Theorie besteht eine Diskrepanz, die aber nicht größer ist, als man bei einer Störungsrechnung 1. Näherung zu erwarten hat. Es ist dagegen merkwürdig, daß der dem ursprünglichen ^3P-Term näher liegende T_{1g}-Zustand und das obere Aufspaltungsprodukt des ^3F-Terms (A_{2g}) sehr nahe beieinander liegen. Das führt zu der Vermutung, daß die entsprechenden Übergänge in eine einzige Bande zusammenfallen. Eine dritte allein stehende Bande sollte also, im Gegenteil zu den Vermutungen Ballhausens, nicht auftreten, und die Berücksichtigung des $^3F \rightarrow {}^3P$-Übergangs sollte die Erwartungen über die Absorptionseigenschaften der oktaedrischen V^{3+}-Komplexe, wie man sie auf Grund der Aufspaltung des ^3F-Terms gewinnt, in den großen Zügen nicht verändern.

Um unsere theoretischen Betrachtungen überprüfen zu können, haben wir das experimentelle Material über oktaedrische und nahezu oktaedrische V^{3+}-Komplexe sorgfältig analysiert. Im allgemeinen ist

es ziemlich schwierig, die durch Elektronenübergänge im Zentralion der V^{3+}-Komplexe verursachten Banden ungestört zu beobachten, da sie häufig durch Eigenabsorptionsbanden oder Elektronübergangsbanden der Liganden verdeckt sind[2]. Es gibt nur wenige Komplexe, die eine gut ausgebildete zweite Bande zeigen, und zwar das V^{3+}-Hexaaquo-, das Malonatoion[5] und den von uns in diesem Zusammenhang erstmalig untersuchten -Harnstoffkomplex (siehe experimentellen

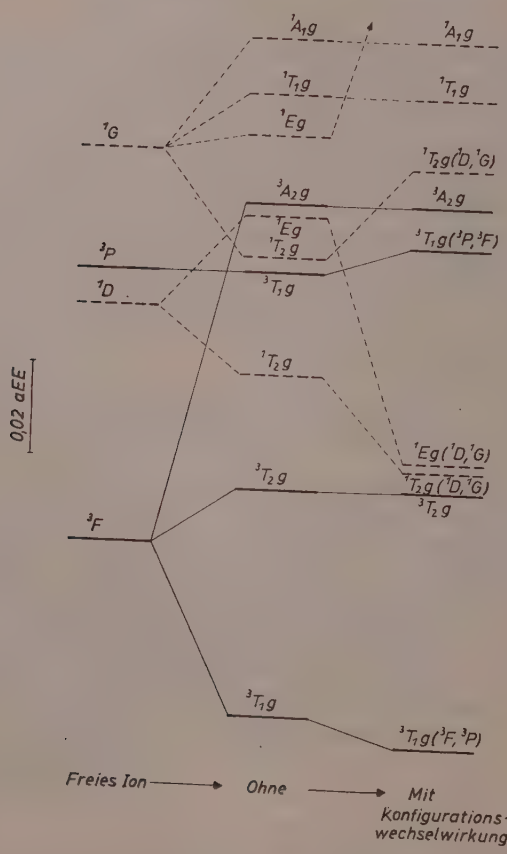


Abb. 2. Termsystem des V^{3+}-Ions in einem Feld oktaedrischer Symmetrie ——— fR = 8,01 — 1,30 aE

[5] A. Bürger, Dissertation, Frankfurt/Main, 1953.

Teil). Das erste Ion ist von FURMAN und GARNER[6] sorgfältig und genau untersucht worden; sein Spektrum zeigt den kurzwelligsten *UV*-Anstieg aller V^{3+}-Komplexe ($\sim 40000\ cm^{-1}$), aber trotzdem beobachtet man keine Spur einer dritten Bande. Die Spektren der anderen zwei Komplexe sind dem des Hexaaquovanadinions sehr ähnlich; sie unterscheiden sich von ihm lediglich durch eine etwas höhere Intensität und eine geringe Verschiebung der Lage der Maxima (siehe Tab. 1).

Bei diesen drei Komplexen ist deutlich zu erkennen, daß die kurzwellige Bande stark asymmetrisch ist (siehe Abb. 3 und 4); so ist z. B. der Betrag der Halbwertsbreite in der Richtung der ab- und der zunehmenden Wellenzahlen bei dem Vanadinhexaharnstoffkomplex $\delta(+) = 3840\ cm^{-1}$ und $\delta(-) = 2160\ cm^{-1}$. Diese Tatsache deutet darauf

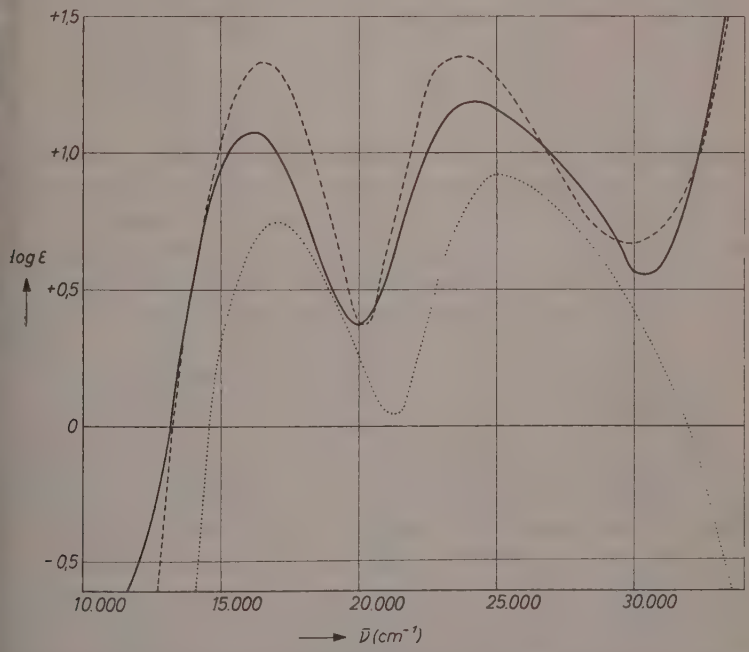


Abb. 3. Absorptionsspektren einiger komplexer Vanadin(III)-Verbindungen

——— $[V(CON_2H_4)_6]\ [ClO_4]_3$ 1,0 M
– – – – $[V(C_3H_2O_4)_3]\ K_3$ 1,0 M
. . . . . $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 1,0 M

[6] S. C. FURMAN und C. S. GARNER, J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 1785.

hin, daß die Bande sehr wahrscheinlich nicht einfach ist. Es ist allgemein bekannt, daß die Absorptionsbanden in den Spektren der Komplexe der Übergangselemente in den meisten Fällen ziemlich genau symmetrisch sind, und außerdem durch GAUSSsche Fehlerkurven beschrieben werden können. Obwohl dieses Kriterium nicht als sehr streng betrachtet werden kann, sollte es aber zumindest über die all-

Tabelle 1. *Absorptionsspektren einiger komplexer Vanadin(III)-Verbindungen*

Komplex	Absorptionsmaxima cm^{-1}		Maximale Intensität (log E) cm^{-1}		Autoren
	I	II	I	II	
$(V[C_3H_2O_4]_3)^{---}$	16450	23800	1,33	1,36	BÜRGER[5]
$(V[H_2O]_6)^{+++}$	17100	25200	0,75	0,92	FURMAN und GARNER[6]
$(V[CON_2H_4]_6)^{+++}$	16250	24200	1,074	1,184	Unsere Messungen

gemeine Struktur der Banden zuverlässige Auskünfte liefern. Wir haben die Spektren der drei genannten Arten von Vanadin(III)-Komplexen nach dieser Methode geprüft, und in allen drei Fällen haben wir festgestellt, daß die Kontour der ersten (langwelligen) Bande gut durch *eine* GAUSSsche Fehlerkurve beschrieben werden kann. Die zweite (kurzwellige) Vanadin(III)-Bande ist dagegen durch eine einzige Fehlerkurve nicht zu beschreiben, man kann sie aber wohl als Summe *zweier* Fehlerkurven darstellen (Abb. 4), die den Übergängen von dem Grundterm zu den beiden benachbarten Termen $^3T_{1g}(^3P)$ und $^3A_{2g}(^3F)$ entsprechen sollten. Von den zwei Banden, deren Überlappung die wirkliche Form der experimentellen Bande wiedergibt, ist die kurzwelligere ziemlich intensiv und breit; sie sollte dem Übergang Grundterm $\rightarrow {}^3A_{2g}(^3F)$ entsprechen. Die Bande des Übergangs Grundterm $\rightarrow {}^3T_{1g}(^3P)$[7] ist dagegen langwelliger, schmäler und niedriger. Die Reihenfolge der Wellenzahlen bei unserer Zuordnung ergibt sich aus dem berechneten Aufspaltungsschema; dann spricht aber auch die Reihenfolge der Werte der Intensitäten und der Halbwertsbreiten zugunsten unserer Zuordnung. Man kann mit ORGEL[8] annehmen, daß die Breite einer Bande

[7] Wir behalten hier die Bezeichnung T_{1g} (^3P) der Einfachheit halber; tatsächlich sollte man von einem Term mit überlegenem (also nicht ausschließlichem) P-Charakter sprechen.

[8] L. E. ORGEL, J. chem. Physics **23** (1955) 1958.

ungefähr proportional der relativen Neigung der entsprechenden Kurven in dem Aufspaltungsdiagramm ist; dann muß man, in Einklang mit der vorgeschlagenen Zuordnung, erwarten, daß die breiteste Bande diejenige sei, die dem Übergang zu $^3A_{2g}(^3F)$ entspricht (experimentell findet man $\delta = 2800\ \mathrm{cm}^{-1}$), und daß die Banden der Übergänge zu $^3T_{1g}(^3P)$ und zu $^3T_{2g}(^3F)$ fast gleich breit seien, wobei die erste ein wenig enger sein müßte (experimentell: $\delta = 1550$ und $1750\ \mathrm{cm}^{-1}$).

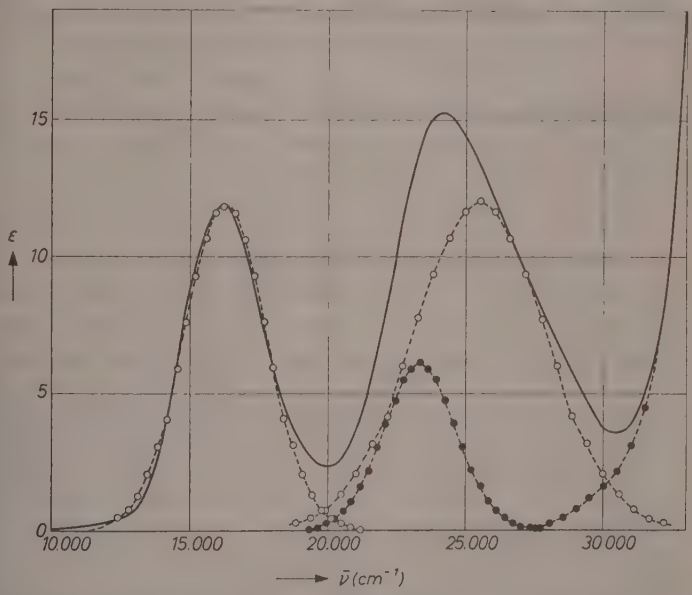


Abb. 4. Zerlegung des experimentell gemessenen Spektrums des Vanadin(III)-Hexaharnstoff-Komplexes nach GAUSSschen Fehlerkurven $[V(CON_2H_4)_6]\,[ClO_4]_3$ 1,0 M in 1,0 M Harnstoff + 0,2 M $HClO_4$
- Exp. Messungen

Tabelle 2. *Zerlegung der beobachteten Absorptionsbanden des Vanadin(III)-hexaharnstoffkomplexes nach* GAUSSschen *Fehlerkurven*

Bande	Komponenten	$\bar{\nu}_{max}$ (cm^{-1})	E_{max}	δ (cm^{-1})
I	I	16250	11,91	1750
II	II a	23300	6,10	1550
	II b	25500	12,00	2800

Um die verschiedenen Intensitäten der beiden Komponenten der kurzwelligen Bande genau zu erklären, müßte man die ganze Frage der Übergangswahrscheinlichkeiten erörtern; das ist praktisch unmöglich, denn die Ausrechnung der Übergangsmomente (Matrixelemente des elektrischen Dipols) bietet noch sehr große Schwierigkeiten. Man kann aber dazu einige vorläufige Betrachtungen anstellen, die zumindest einen qualitativen Beitrag zur Lösung des Problems geben sollten.

Vorausgesetzt, daß alle Übergänge bei den Zentralionen der Komplexe der Übergangsmetalle verboten sein sollten (da alle Energieterme, mit denen man rechnet, zu derselben Konfiguration d^n gehören), daß aber dieses Verbot in Verbindung mit gewissen Schwingungen aufgehoben werden kann, wie es schon von HARTMANN und ILSE[1] bewiesen worden ist, bleibt noch eine Auswahlregel bestehen, nämlich die auf die Drehimpulsquantenzahl L bezügliche: $\Delta L = 0, \pm 1$. Gemäß dieser Regel sollte der ${}^3F \rightarrow {}^3P$-Übergang verboten sein ($\Delta L = -2$), während alle $F \rightarrow F$-Übergänge erlaubt sind ($\Delta L = 0$). Die Gültigkeit dieser Regel hängt von der Vertauschbarkeit der Momentoperatoren J und L ab. In dem von uns gebrauchten Modell der elektrostatischen Komplexe nehmen wir an, daß die Russel-Saunders-Koppelung erhalten bleibt; die Auswahlregel für L sollte also noch streng gelten, und $F \rightarrow P$-Übergänge dürften überhaupt nicht auftreten. Bei den wirklichen Komplexen gibt es aber mehrere Gründe für die Durchbrechung dieser Regel, so daß das Verbot nicht mehr absolut ist, sondern in gewissem Maße aufgehoben wird. Von diesen Gründen können wir hier anführen:

a) Die Auswahlregel gilt nicht mehr, wenn die Eigenfunktionen eine Deformation erleiden; das ist aber gerade der Fall bei den elektrostatischen Komplexen, denn nach dem Einschalten der Störung (Ligandenfeld) müssen die Übergangsmomente nicht mit den Eigenfunktionen nullter Näherung, sondern mit den Eigenfunktionen erster Näherung berechnet werden; das hängt natürlich damit zusammen, daß die den Spalttermen entsprechenden Zustände dann keine Eigenzustände des Bahndrehimpulses sind.

b) Übergang zu j, j-Koppelung, also verringerte Austauschbarkeit von J und L; dieser Effekt ist wahrscheinlich klein bei V^{3+}, wo die Spin-Bahn-Koppelung gering ist (LANDÉ Faktor $\zeta = 106\ \mathrm{cm}^{-1}$, fast reine RUSSEL-SAUNDERS-Koppelung), könnte aber bei dem sonst analogen Fall des Ni^{2+}-Ions (Konfiguration d^8) beträchtlich werden ($\zeta = -340\ \mathrm{cm}^{-1}$);

c) Für die Durchbrechung der Auswahlregel ist ferner eine eventuelle Vermischung von Zuständen mit verschiedenem L wichtig; dann ist L keine „gute" Quantenzahl mehr, und es hat keinen Sinn mehr, von einer Auswahlregel für L zu sprechen. Wir betrachten z. B. den Fall der zwei $^3T_{1g}$-Darstellungen, die bei den oktaedrischen V^{3+} und Ni^{2+}-Komplexen auftreten (die eine aus dem Triplett P, die andere aus dem Triplett F). Da die beiden Terme in Wechselwirkung treten, sind die Eigenfunktionen (nullter Näherung) zu den endgültigen Energiewerten nicht mehr lediglich $\Psi\,(^3T_{1g}[^3F])$ und $\Psi\,(^3T_{1g}[^3P])$, sondern Linearkombinationen der beiden:

$$\Psi\,(^3T_{1g})_1 = \sqrt{\frac{1-\delta}{2}}\,\Psi\,(^3T_{1g}[^3F]) + \sqrt{\frac{1+\delta}{2}}\,\Psi\,(^3T_{1g}[(^3P])$$

$$\Psi\,(^3T_{1g})_2 = \sqrt{\frac{1+\delta}{2}}\,\Psi\,(^3T_{1g}[^3F]) + \sqrt{\frac{1-\delta}{2}}\,\Psi\,(^3T_{1g}[^3P])$$

wobei

$$\delta = \frac{\triangle E\,(^3T_{1g}[^3F]) - \triangle E\,(^3T_{1g}[^3p])}{\sqrt{[\triangle E\,(^3T_{1g}[^3F]) - \triangle E\,(^3T_{1g}[^3p])]^2 + 4a^2}}$$

ist (a = Matrixelement, das die beiden T_{1g}-Darstellungen verbindet).

Das Verhältnis $\frac{1+\delta}{1-\delta}$ entspricht ungefähr dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, daß der Zustand 1 durch die Quantenzahl $L = 2$ oder $L = 0$ charakterisiert ist. Je stärker die Wechselwirkung, desto mehr sind die Zustände vermischt; bei V^{3+} ist T_{1g} (^3F) der tiefste aller Terme, und die Wechselwirkung mit dem ^3P-Term ist mäßig; bei Ni^{2+} dagegen, wo die Reihenfolge der Aufspaltungsprodukte des ^3F-Terms umgekehrt ist, liegen die beiden Terme gleicher Rasse ziemlich nahe, und die Wechselwirkung (und daher die Vermischung) ist stärker. Wenn man z. B. für die oktaedrischen Komplexe der beiden Ionen die Koeffizienten $\frac{1-\delta}{2}$ und $\frac{1+\delta}{2}$ ausrechnet (indem man in die Matrixelemente geeignete Werte der Parameter einsetzt), erhält man folgende Resultate: der höhere T_{1g}-Term des Vanadin-Ions hat 4% F-Charakter und 96% P-Charakter, bei Nickel dagegen 21% und 79% (für die niedrigeren Terme sind die Werte der Koeffizienten vertauscht).

Die Vermischung der Zustände ist noch größer, wenn man zu niedrigeren Symmetrien übergeht (da die Zahl der Terme gleicher Rasse größer wird).

Mit Hilfe aller dieser Argumentationen kann man verstehen, daß z. B. bei den oktaedrischen Komplexen des Ni^{2+}-Ions das Verbot für

die $^3F \rightarrow {}^3P$-Übergänge praktisch völlig aufgehoben ist (tatsächlich beobachtet man bei $[Ni(H_2O)_6]^{++}$ drei Banden, von denen eine sicher einem $F \rightarrow P$-Übergang zuzuordnen ist, und deren Intensität von derselben Größenordnung ist wie die der anderen zwei Banden). Die Durchbrechung der Auswahlregel für L im Fall der Vanadin(III)-Komplexe dürfte aber nicht vollkommen sein, und diese theoretische Erwartung ist in Einklang mit der Tatsache, daß der Bande, die nach unserer Zerlegung und Zuordnung dem $^3F \rightarrow {}^3P$-Übergang entspricht, eine geringere Intensität zukommt.

Experimentelle Ergebnisse und theoretische Betrachtungen bestätigen also unsere Annahme, daß die kurzwellige Bande der oktaedrischen Vanadin(III)-Komplexe tatsächlich zweifach ist, und daß der Übergang vom Grundterm zu dem Term mit ausgesprochenem P-Charakter nur die weniger intensive Komponente dieser Bande darstellt. Man kann also die großen Züge der Absorptionsphänomene der Vanadin(III)-Komplexe schon allein aus dem Aufspaltungsbild des ^3F-Grundterms verstehen, während der Übergang zu dem dem ursprünglichen ^3P-Term näheren Spaltterm nur eine sekundäre Rolle spielt.

Man kann schließlich noch feststellen, daß nach unserer Zerlegung der zweiten Vanadin-Bande die Lage des Absorptionsmaximums des kurzwelligen $^3F \rightarrow {}^3F$-Übergangs noch kurzwelliger als das scheinbare, experimentell gemessene Maximum wird; daher steigt das „wirkliche" Verhältnis $\frac{\tilde{\nu}_1}{\tilde{\nu}_2}$ der Frequenzen der beiden $^3F \rightarrow {}^3F$-Übergänge von 1,45 zu 1,57 und kommt also dem theoretischen Wert 2,12 noch näher.

Schließlich haben wir auch die Aufspaltung der Singuletterme ^1G und ^1D der Konfiguration d^2 des Vanadin-Ions in einem oktaedrischen Ligandenfeld untersucht, um die Lage der möglichen Interkombinationsbanden theoretisch festzustellen. Es ergibt sich aber, daß bei diesem Ion keine leicht beobachtbaren Interkombinationsbanden vorhanden sein sollten (in Gegensatz zum Fall der Ni^{2+}-Komplexe[9]), denn, wie Abb. 2 zeigt, kommen die beiden Spaltprodukte des ^1D-Terms dem $^3T_{2g}(^3F)$-Term sehr nahe, so daß die entsprechenden Banden von der ersten (langwelligen) Vanadinbande maskiert werden sollten, und die vier Spaltprodukte des ^1G-Terms höher als der höchste Triplett-Term liegen und die zugehörigen Übergänge also in das schwer beobachtbare ferne UV-Gebiet fallen sollten.

---

[9] Unveröffentlichte Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Vanadin-hexaharnstoff-perchlorat $[V(CON_2H_4)_6][ClO_4]_3$. Diese Verbindung wurde nach BARBIERI[10] aus V(III)-Sulfat, Harnstoff und $NaClO_4$ dargestellt. Alle Operationen wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Dieser Komplex zeichnet sich unter den V(III)-Komplexen durch seine besonders hohe Stabilität aus, er ist nämlich völlig beständig an der Luft. Auch die Lösungen zeigen keine ausgesprochene Neigung zur Oxydation oder zur Hydrolyse, wenn nur ein Überschuß an freier Säure und an Harnstoff vorhanden ist. Die spektrophotometrisch untersuchten Lösungen des Komplexes wurden außerdem mit CO_2 gesättigt, und enthielten 1,0 M Harnstoff und 0,2 M $HClO_4$. Die gemessenen Spektren veränderten sich auch nach langem Stehen der Lösungen nicht im Laufe der Zeit und zeigten keine Absorptionsbanden von Vanadin(IV)-Verbindungen.

Charakteristische Daten über die aufgenommenen Spektren sind in Tab. 1 angegeben. Das BEERsche Gesetz ist gut erfüllt.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main

---

[10] G. A. BARBIERI, Atti Accad. naz. Lincei (5) 24 (1915) 435.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 174—179 (1956)

Evaluation of Force Constants: Molecules of the Type XY_6

By

K. VENKATESWARLU and S. SUNDARAM

(Received June 5, 1956)

An orthonormalized set of symmetry coordinates satisfying the transformation properties has been constructed for the XY_6 type molecules belonging to the symmetry O_h. Utilising these symmetry coordinates, the elements of the potential and kinetic energy matrices have been obtained and from the observed RAMAN and infrared frequencies the force constants in these molecules have been evaluated.

1. Introduction

The RAMAN and infrared spectra of the XY_6 type of molecules having an octahedral structure have been investigated by several authors. The problem of calculating their frequencies has been examined by the assumption of central valence forces by YOST and others[1]. WILSON[2] has arrived at some expressions for their frequencies by making use of a more restricted type of valence force potential function involving 3 force constants while EUCKEN and SAUTER[3] have, on the basis of more general force fields, treated the case of SF_6. HEATH and LINNETT[4] have analysed the cases of SF_6, SeF_6 and TeF_6 regarding the application of the Orbital Valency Force Field compared to that of a Simple Valency Force Field and concluded that the O.V.F.F reproduces the observed frequencies more satisfactorily than the S.V.F.F.

One of the most powerful tools in simplifying the treatment of molecular vibrations is the WILSON's[2] F—G matrix method which

---

[1] D. M. YOST, C. C. STEFFENS and S. T. CROSS, J. chem. Physics **2** (1934) 311.

[2] E. B. WILSON jr., J. chem. Physics **7** (1939) 1047; **9** (1941) 76.

[3] A. EUCKEN and F. SAUTER, Z. physik. Chem., Abt. B **26** (1934) 463.

[4] D. F. HEATH and J. W. LINNETT, Trans. Faraday Soc. **45** (1949) 264.

utilises the symmetry coordinates. In this investigation, this group-theoretical method has been applied for the first time to the analysis of 10 hexafluorides belonging to the symmetry O_h.

2. Symmetry Coordinates

The molecules of the XY_6 type possessing an octahedral structure give rise to 6 normal vibrations of the following species and activities in RAMAN Effect and infra-red absorption: $1a_{1g}(R)$, $1e_g(R)$, $2f_{1u}(IR)$, $1f_{2g}(R)$ and the normal vibration of f_{2u} species is inactive in both. As there are 12 active vibrations, 12 symmetry coordinates are constructed from out of the 18 internal coordinates which include the changes in the $X-Y$ bond distances (Δd_i) and the changes in the $Y-X-Y$ inter-bond angles ($\Delta\alpha_j$), $i = 1$ to 6 and $j = 1$ to 12.

The following are the symmetry coordinates for the different species of vibrations:

for the a_{1g} type:

$$R_1 = (\Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_3 + \Delta d_4 + \Delta d_5 + \Delta d_6)\, 6^{-1/2};$$

for the e_g type:

$$R_{2a} = (\Delta d_2 - \Delta d_3 + \Delta d_5 - \Delta d_6)\, 2^{-1};$$
$$R_{2b} = (2\Delta d_1 - \Delta d_2 - \Delta d_3 + 2\Delta d_4 - \Delta d_5 - \Delta d_6)\, 12^{-1/2};$$

for the f_{2g} type:

$$R_{3a} = (\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3 - \Delta\alpha_4)\, 2^{-1},$$
$$R_{3b} = (\Delta\alpha_5 - \Delta\alpha_6 + \Delta\alpha_7 - \Delta\alpha_8)\, 2^{-1},$$
$$R_{3c} = (\Delta\alpha_9 - \Delta\alpha_{10} + \Delta\alpha_{11} - \Delta\alpha_{12})\, 2^{-1};$$

and for the f_{1u} type:

$$R_{4a} = (\Delta d_1 - \Delta d_4)\, 2^{-1/2},$$
$$R_{4b} = (\Delta d_3 - \Delta d_6)\, 2^{-1/2},$$
$$R_{4c} = (\Delta d_2 - \Delta d_5)\, 2^{-1/2},$$
$$R_{5a} = (\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3 + \Delta\alpha_4)\, 2^{-1},$$
$$R_{5b} = (\Delta\alpha_5 + \Delta\alpha_6 - \Delta\alpha_7 - \Delta\alpha_8)\, 2^{-1},$$
$$R_{5c} = (\Delta\alpha_9 - \Delta\alpha_{10} - \Delta\alpha_{11} + \Delta\alpha_{12})\, 2^{-1}.$$

The above symmetry coordinates are orthonomalized and transform in accordance with the characters of the vibration species concerned.

3. F matrix

For the XY_6 type of molecule, as the number of observed frequencies is smaller than the number of force constants that can be postulated, it is not possible to use the most general quadratic potential

function. Neglecting some force constants that may contribute very little to the potential energy, the potential function chosen for this type of molecule is

$$2V = f_d \sum_{i=1}^{i=6} (\Delta d_i)^2 + f_\alpha \sum_{j=1}^{j=12} (d\Delta\alpha_j)^2 + 2 f_{\alpha\alpha} \sum_{i,j=1\,(i\neq j)}^{i,j=12} (d\Delta\alpha_i)(d\Delta\alpha_j)$$
$$+ 2 f_{dd} \sum_{i,j=1\,(i\neq j)}^{i,j=6} (\Delta d_i)\Delta d_j + 2 f_{d\alpha} \sum_{i=1,j=1}^{i=6,j=12} (\Delta d_i)(\sum d\Delta\alpha_j)$$

where f_d is the force constant due to stretching between $X-Y$, f_α due to the bending of $Y^{-}X-Y$ angle, f_{dd} that due to the interaction between two $X-Y$ stretchings, $f_{d\alpha}$ due to the interaction between $X-Y$ stretching and the adjacent $Y-X-Y$ bending and $f_{\alpha\alpha}$ due to the interaction between two adjacent $Y-X-Y$ bendings.

Utilising the coefficients of the internal coordinates in the symmetry coordinates, the following elements of the F matrix are obtained:

For the a_{1g} type:

$$F_{11} = (f_d + 4f_{dd}),$$

For the e_g type:

$$F_{22} = (f_d - 2f_{dd}),$$

for the f_{2g} type:

$$F_{33} = d^2(f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha}),$$

and for the f_{1u} type:

$$F_{44} = f_d,$$
$$F_{45} = \sqrt{2}\, d f_{d\alpha},$$
$$F_{55} = d^2 f_\alpha.$$

4. G matrix

Assuming unit vectors directed along the bonds, the elements of this inverse kinetic energy matrix are obtained using WILSON's[2] general expressions.

For the nondegenerate vibrations it is,

$$G_{jl} = \sum_p \mu_p g_p S_j^t \cdot S_l^t,$$

and for the degenerate vibrations,

$$G_{jl} = \frac{1}{x} \sum_p \mu_p g_p (S_{ja}^t \cdot S_{la}^t + S_{jb}^t \cdot S_{lb}^t),$$

where $S_j^t = \sum U_{jk} s_{kt}$,

μ_p is the reciprocal mass of the atom in the pth set of equivalent atoms, g_p the number of equivalent atoms in the pth set and x the degree of degeneracy.

Thus the G matrix elements are:

For the a_{1g} type:

$$G_{11} = \mu_Y + \mu_X,$$

For the e_g type:

$$G_{22} = \mu_Y + \mu_X,$$

For the f_{2g} type:

$$G_{33} = 2\mu_Y/d^2,$$

For the f_{1u} type:

$$G_{44} = \mu_Y + \mu_X,$$
$$G_{45} = -\sqrt{2}\ \mu_X/d,$$
$$G_{55} = 2(\mu_Y + \mu_X)/d^2.$$

d is the equilibrium length of the $X-Y$ bond.

The secular equations for the different species of vibrations are:

For the a_{1g} type:

$$(f_d + 4f_{dd})(\mu_Y + \mu_X) = 4\pi^2c^2\sigma_1^2,$$

For the e_g type:

$$(f_d - 2f_{dd})(\mu_Y + \mu_X) = 4\pi^2c^2\sigma_2^2,$$

For the f_{2g} type:

$$2\mu_Y(f_\alpha - 2f_{\alpha\alpha}) = 4\pi^2c^2\sigma_3^2,$$

and for the f_{1u} type:

$$(2f_\alpha + f_d)(\mu_Y + \mu_X) + -4\mu_X f_{d\alpha} = 4\pi^2c^2(\sigma_4^2 + \sigma_5^2),$$
$$2(f_d f_\alpha - 2f_{d\alpha}^2)[(\mu_Y + \mu_X)^2 - \mu_X^2] = 16\pi^4c^4\sigma_4^2\sigma_5^2,$$

where σ_1, σ_2, σ_3, σ_4 and σ_5 are the frequencies in cm^{-1} of types a_{1g}, e_g, f_{2g} and f_{1u} respectively.

5. Results

The observed frequencies in the case of all the molecules discussed in this investigation along with the sources from where the data have been obtained are given in table 1.

Substitution of the above frequencies and the G matrix elements leads to equations involving the force constants. Table 2 gives the force constants obtained by solving them. The frequencies calculated using these force constants are in exact agreement with those given in table 1.

Table 1. *Frequencies of XY_6 molecules*

Molecule	a_{1g} σ_1	e_g σ_2	f_{2g} σ_3	f_{1u} σ_4	f_{1u} σ_5	References
SF_6	775	645	525	617	965	5
SeF_6	710	662	402	461	787	5
MoF_6	741	645	322	260	741	6
TeF_6	697	672	315	370	752	5
WF_6	772	672	316	258	712	6
ReF_6	753	600	246	393	716	7
IrF_6	696	643	260	276	718	8
UF_6	656	511	200	200	640	6
NpF_6	648	528	206	200	624	9
PuF_6	628	523	211	203	615	9

Table 2. *Force constants of XY_6 type molecules* (10^5 *dyne cm*$^{-1}$)

Molecule	f_d	f_{dd}	f_α	$f_{d\alpha}$	$f_{\alpha\alpha}$
SF_6	3.3624	0.2167	3.0450	0.1398	0.7500
			3.7695	1.1120	1.1122
SeF_6	4.1599	0.0992	1.4750	− 0.5245	0.2775
			2.1970	1.3320	0.6385
MoF_6	4.3095	0.2075	0.5441	− 0.5809	0.0187
			1.1630	1.2930	0.2908
TeF_6	4.5190	0.0555	1.0050	− 0.6288	0.2243
			1.4830	1.2140	0.4633
WF_6	5.0787	0.2443	0.3464	− 0.0155	− 0.1048
			0.4413	0.4907	− 0.0573
ReF_6	4.3674	0.3517	1.1030	− 0.5832	0.3819
			1.3930	0.9874	0.5269

[5] LANDOLT-BÖRNSTEIN, Atom- und Molekularphysik, Springer Verlag, Berlin 1951, pp. 280—281.

[6] T. G. BURKE, D. F. SMITH and A. H. NIELSEN, J. chem. Physics **20** (1952) 447.

[7] R. GAUNT, Trans. Faraday Soc. **50** (1954) 209.

[8] H. C. MATTRAW, N. J. HAWKINS, D. R. CARPENTER and W. W. SABOL, J. chem. Physics **23** (1955) 985.

[9] J. G. MALM, B. WEINSTOCK and H. H. CLASSEN, J. chem. Physics **23** (1955) 2192.

Table 2 *(cont.)*

Molecule	f_d	f_{dd}	f_α	$f_{d\alpha}$	$f_{\alpha\alpha}$
IrF_6	4.4614	0.1207	0.6676	−0.6772	0.1443
			0.9818	1.0760	0.3014
UF_6	3.2970	0.2930	0.5795	−0.7152	0.1238
			0.8271	0.9588	0.3014
NpF_6	3.3823	0.2541	0.4495	−0.5902	0.1058
			0.6622	0.8412	0.2121
PuF_6	3.2968	0.2003	0.4480	−0.5618	0.0992
			0.6491	0.8044	0.1997

Physics Department, Annamalai University, Annamalainagar, S. India

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 180—186 (1956)

Temperature as a Determinant of the Potential Inversion of the JOSHI Effect

By

S. R. MOHANTY and T. R. BHAT

With 3 figures

(Received June 9, 1956)

Summary

The positive JOSHI effect $+\Delta i$ in gases/vapours under electrodeless excitation is small at low applied potentials V, increases initially with V to a maximum at $V_{+\Delta i\,max}$ and diminishes thereafter to change sign (to the negative *effect* $-\Delta i$) at an inversion potential V_i^I; beyond V_i^I, $-\Delta i$ increases. With increase in the temperature t of the system, the current i increases. The breakdown threshold potential V_m, $V_{+\Delta i\,max}$ and V_i^I, on the other hand, diminish. The positive *effect* $+\Delta i$ increases with t at $V < V_{+\Delta i\,max}$, and diminishes within the range $V_{+\Delta i\,max} - V_i^I$. The negative *effect* $-\Delta i$ is augmented with t. The above observations follow from an increase with t, at constant applied V in the potential V_g across the gas.

Introduction

Whilst much is known as regards the variation of the negative JOSHI effect[1, 2] $-\Delta i$ (the photosuppression of the discharge current i through gases and vapours) with temperature[3] t, data on the dependence of the positive *effect* $+\Delta i$ (the photoenhancement of i) on this factor are scarce. The positive *effect* $+\Delta i$ is small at low applied potentials V, increases initially with V to a maximum at $V_{+\Delta i\,max}$ and diminishes thereafter to change sign[4] at an inversion potential

[1] S. S. JOSHI, Proc. Indian Sci. Congr., Chem. Sec., Presidential Address (1943).

[2] S. R. MOHANTY, Z. Physik **140** (1955) 370; Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 233.

[3] S. R. MOHANTY, J. Sci. Industr. Res. **13B** (1954) 467.

[4] S. R. MOHANTY, J. JAYARAMAN and G. V. G. KRISHNA RAO, J. phys. Soc. Japan **9** (1954) 576.

V_i^I. MOHANTY[5] has shown that this inversion of the *effect* is of significance for the mechanism of $\pm \Delta i$. The present communication reports on the dependence on t of $\pm \Delta i$ and of potential inversion.

Experimental

The electrical discharge was produced in pure 25 mm. *Hg* (32° C.) oxygen confined in a chemically cleaned and degassed soda glass tube (inner diam., 6.62 mm.; outer diam., 7.88 mm.); mercury vapour from the pump and the manometer was excluded by making use of tin, gold and liquid-air traps. Two external rings of platinum foil (each 0.5 mm. wide), separated through 2.7 cm., constituted the electrodes. The discharge tube was enclosed in an electrical heating chamber[6] lined with asbestos and provided, on one side, with a glass window and opaque shutter for irradiation of the tube. Temperature t inside the chamber was varied in the range 30—105° C. and regulated, at any desired value, to within $\pm$ 0.5° C. with a Sunvic hotwire vacuum switch operated by a bimetal thermostat; it was kept constant for 45 minutes before commencing a set of observations.

The tube was excited at different V (1—5 kV, rms) of 50 c/s frequency, and $\pm \Delta i$ was measured with a sensitive mirror galvanometer (G) (fig. 1) actuated by crystal 1N34 (Sylvania). The source of light (3700—7800 Å) was a 300 watt, 200 volt tungsten filament lamp placed at a distance of 25 cm. from the tube; heat radiations from the lamp were cut off with an appropriate filter.

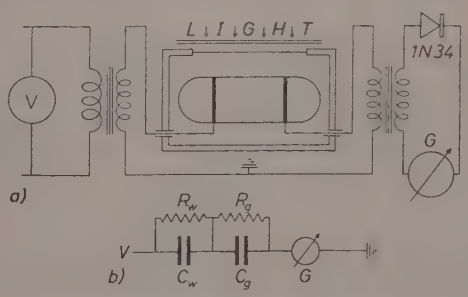


Fig. 1. Production of the JOSHI effect at different temperatures

[5] S. R. MOHANTY, J. chem. Physics **23** (1955) 1533.
[6] S. R. MOHANTY, J. Indian chem. Soc. **25** (1948) 557.

Results and Discussion

It is seen from fig. 2 that *ceteris paribus* i increases with t. Thus, i at 4 kV increased from 48 at 30° C. to 78 at 105° C. Furthermore, in agreement with the earlier finding of MOHANTY[7],

$$i_t = i_0 \, exp\,(\alpha t), \tag{1}$$

where α is a constant. The breakdown threshold potential V_m of the self-maintained discharge[8], characterized by a sudden increase in i (fig. 2), diminishes progressively (inset, fig. 2), from 2.76 to 2.28 kV over 30—105° C.

Whilst $+ \Delta i$ increases with t at $V < V_{+\Delta i\,\max}$ (fig. 3), that in the range $V_{+\Delta i\,\max} - V_i^I$ diminishes leading, at $V \leqslant V_i^I$, to change to $- \Delta i$. Furthermore, the value of the maximum $+ \Delta i$ is smaller the higher the t. Enhancement at $V \geqslant V_i^I$ and diminution at $V \gg V_i^I$ obtain with $- \Delta i$. Thus, $+ \Delta i$ values at 1.6 and 2.4 kV were respectively 2 and 12 for $t = 30°$ C. and changed to 6 and 3 for $t = 105°$ C. At 3.47 and 4.8 kV, $- \Delta i$ values were 2, 18 (30° C.) and 7, 6 (105° C.). The potentials $V_{+\Delta i\,\max}$ and V_i^I are diminished, from 2.73 and 3.35 kV at 30° C. to 1.95 and 2.63 kV at 105° C.

The activated layer postulated by JOSHI[9, 10, 11] as the seat of $\pm \Delta i$ consists of electrons, ions and excited neutral particles and is characterized by a low work function Φ. Light releases electrons from this layer. These by themselves cause $+ \Delta i$. Their attachment, on the other hand, to electronegative elements in the discharge forms slow moving negative ions which bring about $- \Delta i$ as a space charge effect. MOHANTY[3] has shown that a rise in t, on the above postulate, results in:

1. Enhancement in the thermal energy of the electrons and other particles in the layer. Energization of electrons entails a diminution in Φ, and a consequent enhancement in the photoemission. Shifts in the photoelectric thresholds of pure metals to the red with rise in t have been observed, in recent years, by a number of workers,

[7] S. R. MOHANTY, J. chem. Physics **24** (1956) 167.

[8] S. R. MOHANTY, J. chem. Physics **22** (1954) 2095.

[9] S. S. JOSHI, Proc. Indian Sci. Congr., Phys. Sec., Part III, Abstract 26 (1946).

[10] S. S. JOSHI, Current Sci. **16** (1947) 19.

[11] S. S. JOSHI, Proc. Indian Sci. Congr., Phys. Sec., Part III, Abstract 25 (1947).

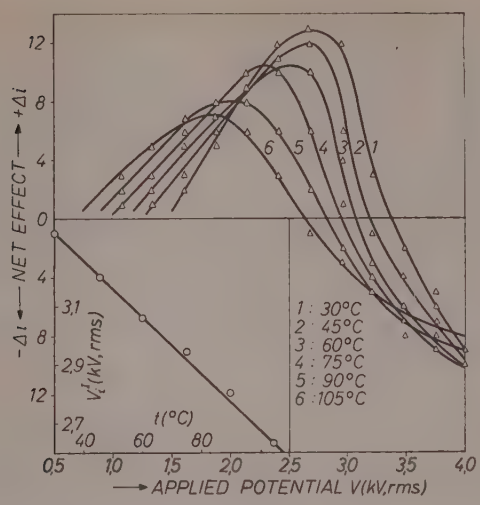


Fig. 2. The breakdown threshold potential as a function of temperature

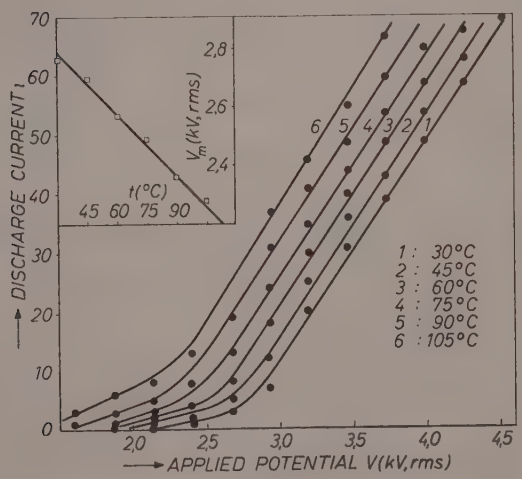


Fig. 3. Temperature as a determinant of the potential inversion of the JOSHI effect

e.g., IVES[12], IVES and JOHNSRUD[13], DUBRIDGE[14] and CARDWELL[15], and, as has been shown by FOWLER[16], are in complete (though qualitative) agreement with the SOMMERFELD electron theory.

2. Augmentation in the energy of the particles beyond a certain critical value leads to their escape from the layer. (a) A diminution in emission follows from a similar change in the surface electron density. Thus, IVES[17] found that emission from an alkali metal film of a certain critical thickness decreases with t rise. (b) Positive ions ejected from the layer neutralize the accumulated negative ions and reduce the space charge density. (c) Desorption of electronegative oxygen increases emission through an opposite change in Φ.[18]
3. Attenuation of the space charge due also to increased heat movement of the negative ions constituting the space charge, and the consequent loss through diffusion.
4. Increase, at constant applied V, in the effective potential V_g across the gas. This is brought about as follows: The discharge tube[10, 19] (fig. 1) is equivalent to a compound condenser consisting of two serial capacitances (fig. 1b): C_w is associated with the electrode walls and C_g with the enclosed gas. R_g is the inverse of the conductance produced in the gas above V_m due to impact ionization. Furthermore, glass possesses a final steady state conductance[20, 21]; the corresponding C_w behaves therefore as a condenser shunted across with a leak resistance R_w. The final conductance I of glass increases with t approximately according to the equation[22]

$$I_t = I_0 \, exp \, (\alpha' t), \tag{2}$$

[12] H. E. IVES, J. opt. Soc. America 8 (1924) 551.

[13] H. E. IVES and A. L. JOHNSRUD, J. opt. Soc. America 11 (1925) 565.

[14] L. A. DUBRIDGE, Physic. Rev. 29 (1927) 451.

[15] A. B. CARDWELL, Proc. nat. Acad. Sci. 14 (1928) 439.

[16] R. H. FOWLER, Physic. Rev. 38 (1931) 45.

[17] H. E. IVES, Astrophysic. J. 64 (1926) 128.

[18] S. R. MOHANTY, Nuovo Cimento 2 (X) (1955) 1107.

[19] E. WARBURG, Verh. dtsch. physik. Ges. 5 (1903) 382; Ann. Physik 28 (1909) 1.

[20] G. W. MOREY, The Properties of Glass, Reinhold Publishing Corporation, New York 1938.

[21] J. T. LITTLETON and G. W. MOREY, The Electrical Properties of Glass, John Wiley and Sons, Inc., New York 1933.

[22] J. B. WHITEHEAD, Lectures on Dielectric Theory and Insulation, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1927.

where α' is a constant. This increase in leak (*i. e.*, decrease in R_w) results in the enhancement, at constant applied V, of the potential V_g across the gas. Since, over a moderate range $V_g \approx V$, I, and since over a similar range of V on either side of V_m the V-i characteristic of a tube is sensibly linear, the occurrence of relationship (1) is proof of the above deduction.

The effect of (1) and (2)(c) is an increase in $\pm \Delta i$, and of (2)(a) an opposite change. A diminution in $-\Delta i$ follows (2)(b) and (3). The influence of (4) is governed by the nature of the variation of $\pm \Delta i$ with V_g. For a rise in t of the order of a few tens of °C., effects due to (1), (2) and (3) are small. The observed marked variation in $\pm \Delta i$, over such ranges of t, can therefore be ascribed, in the main, to (4).

It follows from a consideration of PASCHEN's law that the breakdown potential V_s with metal electrodes immersed in a gas is independent of t, provided the gas density ϱ is constant[23]. This has been substantiated by SNOW[24], BOUTY[25], EARHEART[26], and BOWKER[27]. Breakdown studies by BOWKER[27] related to 0.4—1.0 cm. gaps between spheres of 2 cm. diameter in hydrogen and nitrogen at different t up to 860° C. Over the range of ϱ investigated, between about 0.2 and 1.2 times that of the gas at 0° C. and 760 mm., V_s in both cases was independent of t and the gas pressure p provided ϱ was constant. The observed diminution in V_m with t is the consequence of the opposite change in V_g.

The variation of $\pm \Delta i$ with the applied V, at different t, is shown diagrammatically in fig. 3. Similar curves represent the dependence of $\pm \Delta i$ on V_g. At a constant applied V corresponding to the ascending portion of *e. g.* curve 1 (fig. 3), the increase in $+\Delta i$ with t is the consequence of a similar change in V_g. Along the descending portion of the curve, *i. e.*, for $V > V_{+\Delta i\,\max}$, on the other hand, an increase in V_g with t leads to the observed diminution in $+\Delta i$. For a system near the peak on the ascending portion of the curve, an appreciable rise in t and the attendent similar change in V_g takes the system

---

[23] L. B. LOEB, Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases, John Wiley and Sons, Inc., New York 1939.

[24] H. W. SNOW, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, **124** (1894) 230.

[25] E. BOUTY, Compt. rend. **137** (1903) 741.

[26] F. EARHEART, Physic. Rev. **29** (1909) 293; **31** (1910) 652.

[27] H. C. BOWKER, Proc. physic. Soc. London **43** (1931) 96.

over the peak to the descending portion of the curve; an initial rise and a subsequent diminution in $+\Delta i$ result. Similar considerations also account for the augmentation of $+\Delta i$ with t.

Acknowledgment

Grateful thanks of the authors are due to Professor S. S. JOSHI for his kind interest in the work, and to K. R. K. RAO and L. V. KANNAN for assistance.

Physico-Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, India

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 187–215 (1956)

Eine neue Methode zur Bestimmung der Löslichkeit eines Festkörpers mit Hilfe eines Radioindikators

Von

P. Jordan[1]

Mit 20 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. 6. 56)

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, welche gestattet, mit Hilfe radioaktiver Isotopen die Löslichkeit eines Festkörpers in einer Flüssigkeit als Funktion der Temperatur zu bestimmen, wobei die eigentlichen Messungen und Manipulationen bei Zimmertemperatur ausgeführt werden können, auch dann, wenn die Löslichkeit oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels unter Atmosphärendruck gemessen werden soll.

Das Prinzip der Methode läßt sich wie folgt beschreiben: Wird ein heterogenes System, bestehend aus einer gesättigten Lösung und ihrem Bodenkörper, einer Erwärmung und einer darauffolgenden Abkühlung unterworfen, so findet teilweise eine Auflösung und Rekristallisation des Bodenkörpers infolge der Temperaturabhängigkeit des Sättigungsgleichgewichts statt. Es entsteht dabei eine gewisse Mischung der Komponenten beider Phasen. Ist nun eine von diesen mit einem radioaktiven Isotop indiziert worden, so läßt sich aus der Verteilung der Radioaktivität im System die Löslichkeit des Festkörpers bei der erreichten oberen Temperatur berechnen. Dabei müssen Diffusions- und Umkristallisationseffekte gesondert gemessen und berücksichtigt werden.

1. Einleitung

In einer bereits im Jahre 1953 erschienenen kurzen Mitteilung[2] hatten wir auf neue Anwendungsmöglichkeiten der Radioindikatoren

[1] Diese Veröffentlichung ist ein Auszug eines Teiles einer zur Habilitation an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich vorgelegten Arbeit. Drei Exemplare der Originalarbeit (in französischer Sprache) sind der Hauptbibliothek der genannten Schule zur Verfügung der Interessenten abgegeben worden. Ein anderer Teil der gleichen Arbeit ist unter dem Titel „Préparation et mensuration microscopique de poudres très homogènes" im Dritten Kongreß über die Reaktivität der Festkörper (Madrid April 1956) vorgetragen worden und wird in dessen Abhandlungen erscheinen.

[2] Helv. physica Acta **26** (1953) 378.

hingewiesen, insbesondere für Löslichkeitsbestimmungen und allgemeiner für Untersuchungen über die Umwandlungen, welche zwischen den verschiedenen Phasen oder Modifikationen eines in Berührung mit einer Lösung sich befindlichen Festkörpers stattfinden können. Es sind seither Studien von KETELAAR und HEIJMANN[3] und von FELIX[4] gemacht worden, die sich auf analoge Überlegungen stützen. Die vorliegende Veröffentlichung stellt einen Bericht über die Methode dar, die in der oben zitierten Mitteilung erwähnt war und welche unterdessen ausgearbeitet wurde.

2. Prinzip der Methode

Betrachten wir einen Festkörper, dessen Löslichkeit bei einer höheren Temperatur bestimmt werden soll, in Gleichgewicht mit seiner gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur. Wir werden zunächst zur Vereinfachung annehmen, daß diese Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt und daß kein Stoffaustausch zwischen der festen und der flüssigen Phase stattfindet, außer jenem, der von der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit herrührt. Es soll nun untersucht werden, was eintritt, wenn das System nach Markierung einer seiner Phasen[1] mit einem Radioisotop folgendem thermischen Zyklus unterworfen wird:

a) Zusammenbringen des Festkörpers mit seiner gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur.

b) Erwärmung des Systems auf die Temperatur, bei welcher die Löslichkeitsbestimmung erfolgen soll.

c) Abkühlung des Systems auf die ursprüngliche Temperatur.

Das anfangs nur in der Lösung vorhandene Radioisotop verteilt sich dabei gleichmäßig unter die Substanzmenge, die schon in Lösung war, und diejenige, die infolge der Temperaturerhöhung nachträglich in Lösung geht. Beim Abkühlen wird also ein Teil der Radioaktivität in die feste Phase mitgerissen. Die Berechnungsart der bei der oberen Temperatur gelösten Stoffmenge ergibt sich in diesem einfachsten Fall von selbst: Unter Einführung folgender Größen

---

[3] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **73** (1954) 279.

[4] Dissertationsarbeit, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich 1955. Ein Auszug davon, der im J. Inorg. Nucl. Chem. erscheinen wird, ist bereits im Druck.

[5] Das Indizieren der einen oder der anderen Phase ist im Prinzip völlig gleichgültig. Indessen ist die Berechnung der Löslichkeit beim Markieren der Lösung einfacher. Wir werden annehmen, daß dies, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, stets der Fall ist.

M_a Masse der gelösten Substanz bei der unteren Temperatur T
M'_a Masse der gelösten Substanz bei der oberen Temperatur T'
A_o Radioaktivität in der Lösung am Anfang des thermischen Kreislaufs
A Radioaktivität in der Lösung am Ende des thermischen Kreislaufs
S_{ao} Spezifische Radioaktivität (d. h. pro Masseneinheit) der gelösten Substanz am Anfang des thermischen Kreislaufs
S_a Spezifische Radioaktivität der gelösten Substanz am Ende des thermischen Kreislaufs

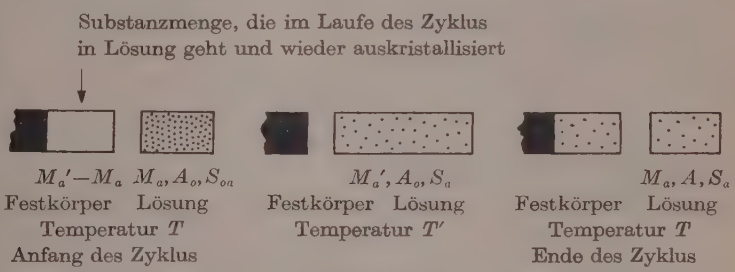


Abb. 1

kann man sofort an Hand der schematischen Darstellung der Abb. 1 schreiben:

$$A = A_o \frac{M_a}{M'_a} \quad \text{und} \quad S_a = S_{ao} \frac{M_a}{M'_a}$$

oder (1) (2)

$$M'_a = M_a \frac{A_o}{A} \quad \text{und} \quad M'_a = M_a \frac{S_{ao}}{S_a}.$$

Es sei hier folgendes vermerkt:

a) Die Masse der festen Phase spielt im vorliegenden Falle keine Rolle, da kein Austausch zwischen dem Bodenkörper und der Lösung bei der oberen Temperatur stattfindet. Es soll nur eine zur Sättigung der Lösung bei T' ausreichende Menge Festkörper vorhanden sein.

b) Es folgt aus den experimentellen Bedingungen, daß sich die Löslichkeit bei der oberen Temperatur am einfachsten jeweils in Gramm gelöster Substanz pro Gramm Lösungsmittel ausdrücken läßt.

c) Die Anwendung von Formeln wie Gl. (1), wo die Gesamtradioaktivitäten einer Phase erscheinen, setzt voraus, daß die Konzentra-

tion der Lösung am Anfang und am Ende eines Versuches gleich ist; es soll sich also die Lösung bei der gleichen Temperatur und im Sättigungszustand vor und nach einem Versuch befinden. Ist dies nicht der Fall, so zieht man Formeln wie Gl. (2) heran, in welchen nur spezifische Radioaktivitäten erscheinen.

d) Da alle zur Berechnung der Löslichkeit benutzten Formeln in bezug auf die Massen, Radioaktivitäten und spezifischen Radioaktivitäten homogen sind, können sie wesentlich vereinfacht werden, wenn man als Einheiten die Masse, die Radioaktivität und die spezifische Radioaktivität der Stoffmenge wählt, die sich jeweils in der ursprünglich indizierten Phase befindet. Wenn man diese Größen mit kleinen Buchstaben bezeichnet, bekommt man:

analog zu (1), mit $m'_a = M'_a/M_a$ und $a = A/A_o$,

$$m'_a = 1/a, \tag{3}$$

und analog zu (2), mit $s_a = S_a/S_{ao}$,

$$m'_a = 1/s_a. \tag{4}$$

3. Allgemeiner Fall, in welchem sekundäre Effekte zum Transport der Radioaktivität von einer Phase zur anderen beitragen

Abgesehen von der Radioaktivitätsverteilung, die infolge des Auflösens und der Rekristallisation des Bodenkörpers stattfindet, kann auch ein Isotopenaustausch durch andere Effekte erfolgen; es können sein z. B. die Diffusion in der festen Phase oder die Umkristallisation der letzteren bei der oberen Temperatur oder ganz allgemein eine chemische Reaktion oder eine Phasenumwandlung. Es sollen hier drei Verfahren kurz erwähnt werden, die es gestatten, den Einfluß der Sekundäreffekte zu berücksichtigen.

a) Betrachten wir (Abb. 2) die spezifische Radioaktivität S_a, am Ende eines thermischen Zyklus der Lösung eines Systems, dessen feste Phase die Menge M_b beträgt. M_d sei die Menge feste Substanz, die zur Sättigung der Lösung beim Erwärmen des Systems zwischen T und T' in Lösung geht. Solange M_b kleiner als M_d ist, geht die Gesamtmenge des bei T vorhandenen Bodenkörpers in Lösung, und die spezifische Radioaktivität S der Lösung am Ende des Zyklus wird gegeben durch den Ausdruck $S = S_o \cdot M_a/(M_a + M_b)$. Ist M_b größer als M_d, so hängt S von den Austauscheigenschaften des Systems ab: ist der Aus-

tausch zwischen der Lösung und dem bei T' übriggebliebenen Bodenkörper vollständig, so liegt S auf der Kurve 4 und hat den gleichen Wert, als ob der ganze Festkörper in Lösung gegangen wäre. Der repräsentative Punkt für S bewegt sich dagegen auf der waagrechten Geraden 1, wenn kein Austausch stattfindet. Ist ein begrenzter Austausch vorhanden, so bewegt sich der Punkt auf Kurven wie 2, 3, die zwischen 1 und 4 liegen und deren Lage durch das Ausmaß desselben

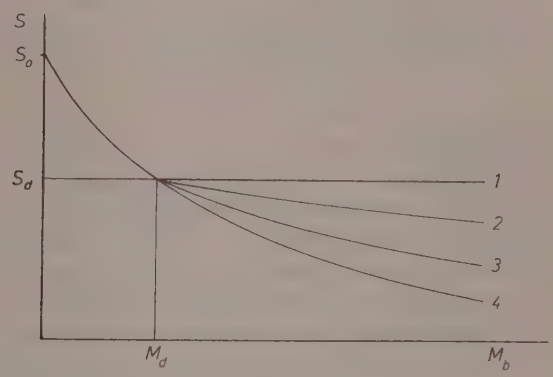


Abb. 2

bestimmt ist. Damit der gesuchte Punkt M_d bestimmt werden kann, genügt es, daß sich der charakteristische Punkt für S oberhalb M_d auf einer Kurve bewegt, die mit der Kurve unterhalb M_d einen Knickpunkt bildet. Das Verfahren läßt sich verwirklichen, indem man eine Reihe Parallelversuche mit verschiedenen Mengen Bodenkörper ausführt.

b) Statt der Festkörpermenge M_b kann man auch die Dauer variieren, während welcher identische Systeme auf der oberen Temperatur gehalten werden. Der charakteristische Punkt der am Ende der Versuche gemessenen spezifischen Radioaktivität S bewegt sich (Abb. 3) auf den Kurven 1, 2, 3, je nachdem ob der Austausch unendlich langsam, langsamer oder schneller als der Sättigungsprozeß der Lösung bei der oberen Temperatur vor sich geht. t_d ist die für die Sättigung notwendige Zeit, S_d die entsprechende spezifische Radioaktivität beim Unterbleiben eines Austausches, S_∞ der Grenzwert derselben, welcher der gleichmäßigen Verteilung des Radioelementes im ganzen System entspricht. Die Bedingung für die Bestimmbarkeit der Löslichkeit ist jetzt, daß die Austauschvorgänge relativ langsam erfolgen.

c) Eine dritte Möglichkeit besteht in der Messung des Austausches in Funktion der Verdünnung der flüssigen Phase: die Verteilung der Radioaktivität zwischen den beiden Phasen eines Systems ist sehr empfindlich auf die Verdünnung, wenn sie auf einen Löslichkeitseffekt zurückzuführen ist; handelt es sich dagegen etwa um einen Oberflächenaustausch, so spielt dabei die Verdünnung der Lösung eine untergeordnete Rolle.

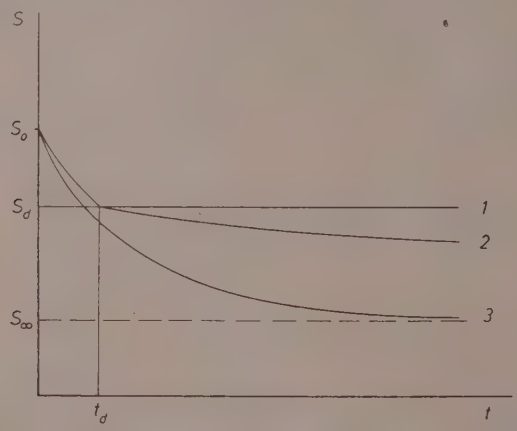


Abb. 3

4. Beschränkung der Sekundäreffekte auf die Umkristallisation und die Festkörperdiffusion

Diese beiden Effekte sind die einzigen, die im Laufe einer Löslichkeitsbestimmung praktisch auftreten. Dabei haben experimentelle Messungen gezeigt, daß die Kinetik des Austausches, der von der Umkristallisation herrührt, mit derjenigen des Austausches, der durch Festkörperdiffusion stattfindet, sehr ähnlich ist. Da zudem die Umkristallisationseffekte durch eine sachgemäße Vorbehandlung der festen Substanz auf ein geringes Ausmaß gebracht werden können, genügt es, die Festkörperdiffusion allein zu berücksichtigen.

Man kann nun unter diesen Voraussetzungen berechnen, was sich experimentell bestätigen läßt, daß der Diffusionsbeitrag zur Verteilung der Radioaktivität zwischen den Phasen eines heterogenen Systems durch einen einzigen Parameter ausgedrückt werden kann. Es liegen also zwei Unbekannte vor, nämlich der Wert der gesuchten Löslichkeit

und derjenige des Austauschparameters. Wir werden nun zeigen, daß diese Werte sich aus den Meßdaten berechnen lassen, welche durch die Ausführung von zwei Parallelversuchen mit verschiedenen Mengen Bodenkörper gewonnen werden. Der Austauschparameter kann auf verschiedene Art und Weise definiert und bestimmt werden. Zwei Verfahren sollen im folgenden beschrieben werden; im ersten Fall wird der Austauschparameter mit α, im zweiten Fall mit β bezeichnet werden.

5. Berechnung der Löslichkeit unter Einführung des Austauschparameters α

Betrachten wir zwei getrennte Systeme, die aus identischen flüssigen Phasen aber aus verschiedenen Mengen Bodenkörper zusammengesetzt sind. Diese Systeme bilden bei der Temperatur T', bei welcher die Löslichkeitsbestimmung erfolgen soll, zwei heterogene Isotopenaustauschsysteme. Zur quantitativen Charakterisierung des Austausches kann man nun zweckmäßig und rein formal annehmen, daß jedes Korn des als Bodenkörper vorhandenen Pulvers aus zwei Teilen besteht. Im einen Teil soll kein Austausch stattfinden; im anderen soll der Austausch vollständig sein, so daß die spezifische Radioaktivität der entsprechenden Festkörpermenge M_e derjenigen des sich in Lösung befindenden Stoffes gleich ist. Wenn man berücksichtigt, daß die Festkörperdiffusion (wie auch die Umkristallisation) in ihrem Anfangsstadium ein Oberflächenvorgang ist, und daß die Oberfläche der festen Phase der Masse derselben proportional ist, weil der Festkörper als Pulver vorliegt, ist es naheliegend anzunehmen, daß M_e in erster Näherung der bei T' übriggebliebenen Bodenkörpermenge M'_e proportional ist, wobei die Proportionalitätskonstante nichts anderes als der Austauschparameter ist. Man kann also definitionsgemäß schreiben:

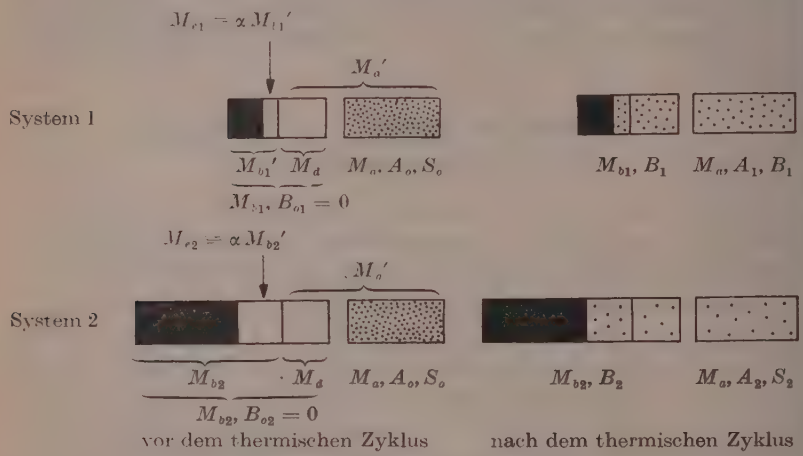
$$M_e = \alpha \cdot M'_b. \tag{5}$$

α hängt dabei von der Form und der Größe der Körner des Bodenkörpers sowie vom Wert des Diffusionskoeffizienten des Austauschelementes in diesem ab; er ist ferner von den Versuchsbedingungen (Temperatur, Dauer, usw.) abhängig, soll aber von der Menge M'_b des Bodenkörpers bei der oberen Temperatur unabhängig sein.

Für zwei Systeme, die sich nur durch die Mengen M_{b1} und M_{b2} ihrer festen Phasen unterscheiden, und welche einem gleichen thermischen

Kreisprozeß unterworfen sind, liegen dementsprechend die auf Abb. 4 schematisch dargestellten Verhältnisse vor. Es geht aus dieser Abbildung folgende Beziehung hervor:

$$A_1 = A_o \frac{M_a}{M'_a + M_{e1}} = A_o \frac{M_a}{M'_a + \alpha M'_{b1}} \tag{6}$$



Verteilung der Radioaktivität

Abb. 4

mit $M'_{b1} = M_{b1} - M'_a + M_a$. Nach Ordnen der Terme unter Berücksichtigung der analogen Beziehungen für das zweite System bekommt man folgende Gleichungen:

$$A_1 M'_a (1-\alpha) + A_1 \alpha (M_{b1} + M_a) - A_o M_a = 0 \tag{7a}$$

$$A_2 M'_a (1-\alpha) + A_2 \alpha (M_{b2} + M_a) - A_o M_a = 0\,, \tag{7b}$$

die nach α und M'_a aufgelöst werden:

$$\alpha = \frac{M_a A_o}{M_{b2} - M_{b1}} \left(\frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_1} \right), \tag{8}$$

$$M'_a = \frac{M_a A_o - \alpha (M_{b1} + M_a) A_1}{(1-\alpha) A_1}\,. \tag{9}$$

Eine graphische Lösung, die einfach in der Bestimmung des Schnittpunktes zweier Geraden besteht, erhält man wie folgt: Betrachten wir die Endaktivität A der Lösung eines einem thermischen Kreisprozeß unterworfenen Systems in Funktion der Bodenkörpermenge M_b, wobei M_b zunächst kleiner als M_d bleiben soll. Unter diesem Umstand geht die

Gesamtmenge M_b im Laufe des Experimentes in Lösung, und es gilt folgende Beziehung:

$$A = A_o\, M_a/(M_a + M_b), \tag{10}$$

die sich auch so beschreiben läßt:

$$1/A = 1/A_o + M_b/M_a A_o. \tag{10'}$$

Die Gl. (10′) stellt eine Gerade dar, wenn man $1/A$ in Funktion von M_b aufträgt (Abb. 5). Wir haben andererseits gesehen, daß, wenn M_b größer als M_d ist, die bei T' übrigbleibende Festkörpermenge M'_b durch Austausch eine Erniedrigung der Endaktivität der Lösung bewirkt, die

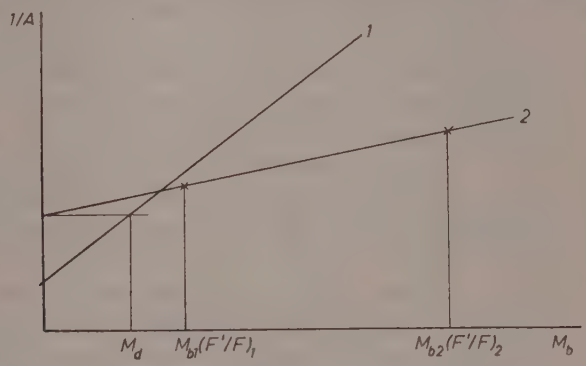


Abb. 5

derjenigen gleich ist, welche beobachtet würde, wenn anstatt des Austausches eine weitere Menge $\alpha M'_b$ in Lösung gegangen wäre. Oberhalb M_d ist also der Einfluß der Festkörpermenge auf die Endaktivität der Lösung um einen Faktor $1 : \alpha$ kleiner, als unterhalb M_d. Der charakteristische Punkt für $1/A$ in Funktion von M_b bewegt sich auf einer Geraden 2, welche durch die zwei experimentellen Meßpunkte (M_{b1}, $1/A_1$), (M_{b2}, $1/A_2$) geht, und deren Neigung gleich $\alpha/M_a A_o$ ist. Die Abszisse des Schnittpunktes der beiden Geraden ist gleich der Menge M_d, die zwischen T und T' in Lösung geht.

Wenn die Lösungen am Anfang oder am Ende der Versuche nicht gesättigt sind, ersetzt man einfach die Radioaktivitäten durch die entsprechenden spezifischen Radioaktivitäten. Man erhält so, analog zu den Formeln (8) und (9), die Ausdrücke:

$$\alpha = \frac{M_a S_o}{M_{b2} - M_{b1}} \left(\frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1}\right), \tag{11}$$

$$M'_a = \frac{M_a S_o - \alpha (M_{b1} + M_a) S_1}{(1 - \alpha) S_1}. \tag{12}$$

6. Gültigkeitsgrenzen der Annahme der Unabhängigkeit des Austauschparameters α von M_b

Es wurde bis hier angenommen, daß α von der Bodenkörpermenge M_b unabhängig ist. Dies ist aus folgenden Gründen nur angenähert der Fall: a) Der durchschnittliche Durchmesser der bei T' übrigbleibenden Körner ist im einen System größer als im anderen, selbst wenn die festen Phasen beider Systeme aus dem gleichen kalibrierten Präparat stammen, da die Dimensionsabnahme der Körner im Laufe der partiellen Auflösung der Bodenkörper zwischen T und T' von den Mengen M_{b1} und M_{b2} derselben abhängt. b) Man weiß aus der Theorie der heterogenen Isotopenaustauschkinetik[6], daß die Geschwindigkeit der Isotopenverteilung zwischen den Phasen eines Systems vom Verhältnis M_b/M_a der Substanzmengen in beiden Phasen abhängt.

Die exakte Berechnung von α, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann (s. Originalarbeit), führt zu folgenden Ergebnissen: Das Verhältnis α_2/α_1 der zwei Systemen zugehörigen Werte des Austauschparameters α ist eine Funktion der Variablen $i = M'_b/M'_a$ und $j = M_d/M'_a$, die für jedes System bestimmte Werte haben. Diese Funktion hängt von der Form der als Bodenkörper vorhandenen Körner sowie von ihrer größenmäßigen Verteilung im Pulverpräparat ab. Die Abb. 6 und 7 geben die Werte graphisch wieder, die für reelle, gut kalibrierte Pulver gültig sind (diese Pulver sind weiter vorne näher charakterisiert). Es wurde der Quotient $\alpha_j^i/\alpha_0^{1,0}$ in Funktion von i und j aufgetragen. α_j^i ist dabei ein Wert des Austauschparameters, der sich auf ein System mit den entsprechenden Werten von i und j bezieht; $\alpha_0^{1,0}$ gehört unter den gleichen Bedingungen einem Referenzsystem an, für welches $i = 1.0$ und $j = 0$. Das gesuchte Verhältnis α_2/α_1 der zu zwei Systemen $(i, j)_1$ und $(i, j)_2$ zugeordneten Werte von α wird einfach durch Division gemäß folgender Identität $\alpha_2/\alpha_1 = \frac{(\alpha_j^i)_2/\alpha_0^{1,0}}{(\alpha_j^i)_1/\alpha_0^{1,0}}$ erhalten. Die früher gemachte Annahme über die Unabhängigkeit des Austauschparameters von den Mengen der Bodenkörper heißt, daß für ein gegebenes j der Quotient α_2/α_1 von i unabhängig sein sollte, daß also die Kurven $j = Cte$ horizontale Geraden sein sollten. Es ist nicht der Fall; aber wenn man bedenkt, daß α als relativ kleiner Korrekturterm in der Berechnung der Löslichkeit auftritt, da experimentell immer dafür gesorgt werden kann, daß der Austausch klein bleibt, so sieht man, daß die Annahme der i-Unabhängigkeit von α im Bereich $0{,}6 < i < 2$ im

[6] K. E. Zimens, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 20, Nr. 18 (1945).

Falle äquidimensioneller Körner für alle j-Werte zutrifft und daß sie bei Nadeln für die meisten Werte von j noch zulässig ist. Mit Hilfe der Abb. 6 und 7 ist es aber im Prinzip möglich, M_{b1} und M_{b2} derart zu wählen, daß den nach Sättigung der Systeme bei T' übrigbleibenden Mengen M'_{b1} und M'_{b2} gleiche Werte von α entsprechen, wie dies z. B. in

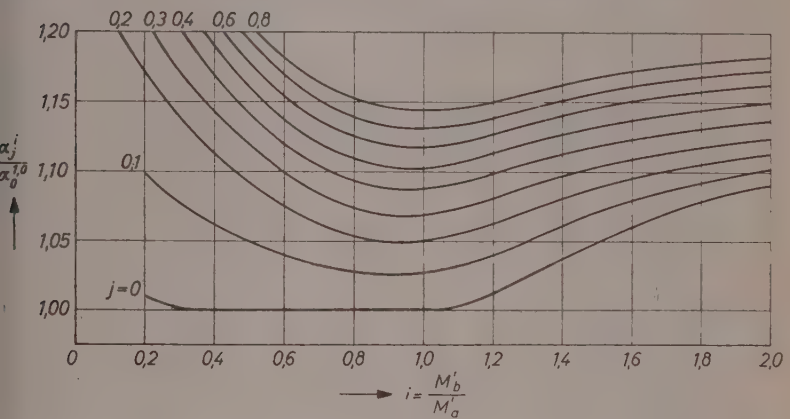


Abb. 6. $\alpha_j^i/\alpha_0^{1,0} = f(i, j)$
Äquidimensionelle Körner, logarithmisch-normale Verteilung $D_0/\overline{D} = 1{,}50$, $g = 1{,}75$

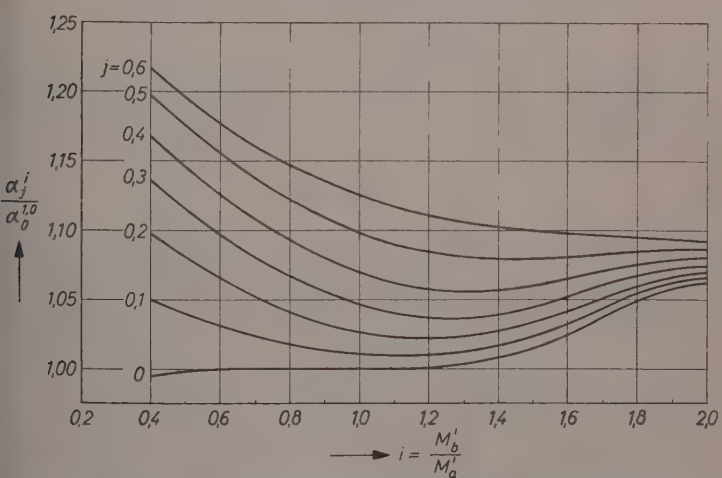


Abb. 7. $\alpha_j^i/\alpha_0^{1,0} = f(i, j)$. Reelles Nadelpulver. (Für die granulometrischen Charakteristiken, siehe Text)

Abb. 6 für $j = 0{,}3$, $i_2 = 0{,}6$ und $i_1 = 1{,}45$ der Fall ist. Eine erste Bestimmung der Löslichkeit liefert einen angenäherten Wert von j, der es gestattet, günstige M_{b1}- und M_{b2}-Werte für eine genauere Bestimmung zu wählen.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der durch Abb. 6 und 7 dargestellten α-Relativwerte ist ihre weitgehende Zeitunabhängigkeit. Die Rechnung zeigt, daß das Verhältnis α_2/α_1 eines beliebigen Wertepaares vom Fortschreitungsgrade des Austausches unabhängig ist, und dies für α-Werte, die bis 20% gehen. Es handelt sich hier um eine wichtige Begebenheit, denn eine ausgesprochene Veränderlichkeit in dieser Beziehung hätte die Brauchbarkeit der Methode ernstlich in Frage gestellt.

Es gibt immerhin i-, j-Bereiche, innerhalb welcher die Gleichheit von α_2 und α_1 nicht mehr auch nur angenähert angenommen werden kann. Dies gilt insbesondere im Falle eines aus Schuppen bestehenden Pulvers, für welches die Kurve $j = \text{const.}$ wie gleichseitige Hyperbeln aussehen. Es wäre im Prinzip ohne weiteres möglich, die Löslichkeit unter Einführung eines von eins beliebig abweichenden Koeffizienten α_2/α_1 zu berechnen. Doch ginge dabei die große Einfachheit des Lösungsverfahrens verloren. Es wurde deshalb eine zweite Berechnungsmethode entwickelt.

7. Bestimmung der Löslichkeit unter Einführung des Austauschparameters β

Die Löslichkeitsberechnung erfolgt wie vorher unter Zugrundelegung der Beziehung Gl. (6), mit dem einzigen Unterschied, daß jetzt M_e durch einen anderen Austauschparameter β gemäß folgender Identität

$$M_e = \beta \cdot \frac{F'}{F} \cdot M_b \tag{13}$$

ausgedrückt wird. Der Quotient F'/F der Werte für die Oberfläche des Bodenkörpers bei den Temperaturen T' und T soll der Flächenabnahme desselben im Laufe seiner partiellen Auflösung Rechnung tragen, was im zuerst beschriebenen Verfahren durch die j-Abhängigkeit von $\alpha_j^i/\alpha_0^{1,0}$ zum Ausdruck kam; die Kurvenscharen der Abb. 6 und 7 sind hier dementsprechend durch einzelne Linien ersetzt. Die auf Abb. 8 dargestellten Funktionen wurden aus den durch die erste Methode genau berechneten Austauschwerten abgeleitet, unter der Annahme, daß der Austausch klein bleibe, was gestattete, das Eindringen des Radioelementes in den festen Körper als Diffusionsproblem in einem

halbunendlichen Medium mit ebener Grenzfläche zu behandeln. Die Bestimmung der Löslichkeit mit Hilfe von β soll im folgenden beschrieben werden. Es werden zwei Fälle unterschieden, je nachdem β_1 und β_2 gleich sind oder nicht.

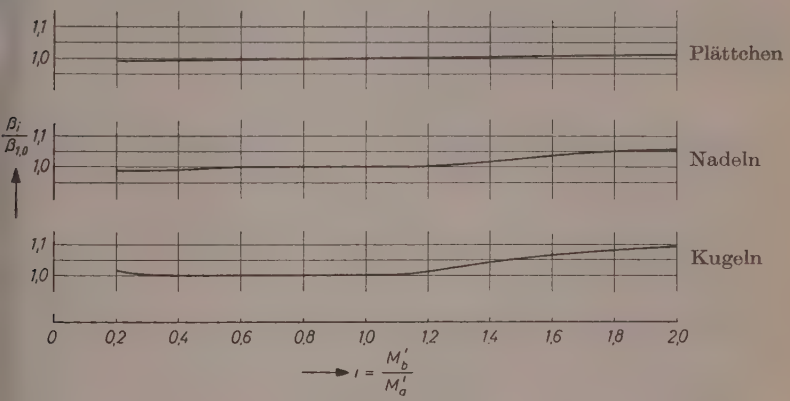


Abb. 8. $\beta_i/\beta_{1,0} = f(i)$

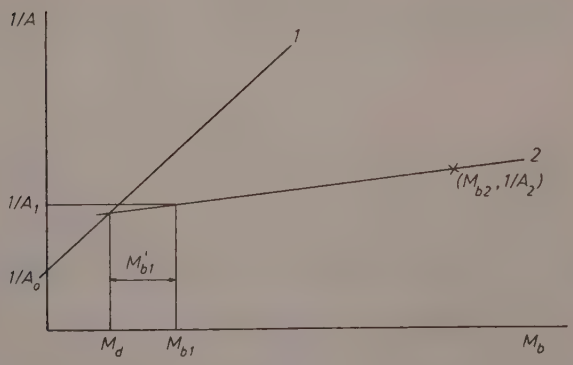


Abb. 9

a) $\beta_1 = \beta_2$.

Dies ist praktisch immer der Fall für die Pulver, die aus Schuppen oder Nadeln bestehen; bei den Pulvern aus äquidimensionellen Körnern trifft es für $i < 1{,}5$ auch zu. Die graphische Lösung des Problems erfolgt ähnlich wie beim ersten Verfahren: Die Gerade 1 (Abb. 9) wird auch durch die Gl. (10′) gegeben. Die Gerade 2 geht durch die experimen-

tellen Punkte deren Ordinaten $1/A_1$ und $1/A_2$ sind, deren Abszissen nun aber den Ausdrücken $M_{b1} \cdot (F'/F)_1$ und $M_{b2} \cdot (F'/F)_2$ gleich sind. (Wir werden weiter sehen, welche Werte dem Quotienten F'/F zukommen.) Die gesuchte Größe M_d ist die Abszisse des Punktes der Geraden 1, dessen Ordinate der Ordinaten am Ursprung der Geraden 2 gleich ist. Analytisch gelten dementsprechend folgende Formeln:

$$m'_a = 1/a_1 - \beta f_1 m_{b1} \tag{14}$$

mit

$$m'_a = M'_a/M_a; \quad a_1 = A_1/A_o; \quad m_{b1} = M_{b1}/M_a; \quad f_1 = \left(\frac{F'}{F}\right)_1$$

und

$$\beta = \frac{\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1}}{f_2 m_{b2} - f_1 m_{b1}} \tag{15}$$

mit den entsprechenden Bezeichnungen für a_2, m_{b_2} und f_2.

b) $\beta_2 \neq \beta_1$

Die graphische Lösung ist praktisch kaum ausführbar und von keinem Interesse. Die analytische Lösung ist wiederum durch Formel (14) gegeben, wobei β folgenden Wert annimmt:

$$\beta = \frac{\frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1}}{\delta m_{b2} f_2 - m_{b1} f_1} \tag{16}$$

mit $\delta = \beta_2/\beta_1$.

8. Abnahme der Oberfläche eines Pulvers im Laufe seiner Auflösung

Die Anwendung der zweiten Berechnungsmethode setzt die Kenntnis der Oberflächenabnahme eines Pulvers bei dessen Auflösung voraus. Eine einfache Überlegung zeigt, daß für ideale Pulver, die aus identischen Körnern bestehen, das Verhältnis F'/F der Flächen eines Pulverpräparates nach und vor einer partiellen Auflösung, im Laufe welcher die Masse des Festkörpers von M auf M' zurückgeht, durch folgende Beziehungen gegeben wird:

$$\begin{aligned} F'/F = {} & (M'/M)^{2/3} && \text{für äquidimensionelle Körner} \\ & (M'/M)^{1/2} && \text{für Nadeln} \\ & \text{const.} && \text{für Plättchen} \end{aligned} \tag{17}$$

Es wird dabei angenommen, was experimentell öfters bestätigt wurde, daß in den meisten Fällen die lineare Auflösungsgeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche der Körner in allen Punkten der Fläche eines Kornes die gleiche ist und daß sie auch für alle Körner eines Präparates gleich, und insbesondere unabhängig von der Größe der Körner ist. Dieser letzte Punkt wird bei der Betrachtung reeller Pulver zur Geltung

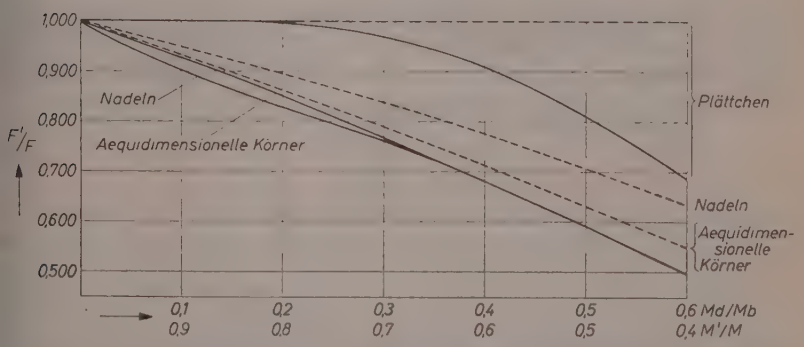


Abb. 10. $F'/F = F(M'/M)$. – – – Ideale Pulver (aus identischen Körnern) —— Reelle Pulver (deren granulometrische Charakteristiken im Text angegeben sind)

kommen. Abb. 10 gibt den Verlauf der Funktionen Gl. (17) graphisch wieder (gestrichelte Linien), zusammen mit der Darstellung der entsprechenden Funktionen für reelle Pulver (ausgezogene Linien). Diese reellen Pulver zeichnen sich durch die Uneinheitlichkeit der Form und der Größe ihrer Körner aus. Es ist trotzdem möglich, die gesuchte Oberflächenabnahme unter gewissen Voraussetzungen zu berechnen. Es kann auf die Einzelheiten dieser Berechnung und der ihr zugrunde liegenden granulometrischen Betrachtungen nicht eingegangen werden[1]. Es sollen hier lediglich deren Ergebnisse zusammen mit einigen Hinweisen auf den Gang der Berechnung aufgeführt werden.

Die Oberfläche einer gegebenen Menge Pulvers läßt sich aus der Masse und der spezifischen Oberfläche (Fläche pro Masseneinheit) jedes einzelnen Kornes berechnen. Letztere Größe kann durch einen charakteristischen Durchmesser D ausgedrückt werden, der von der Form und der Größe des Kornes abhängt. Das Aufreihen der Körner eines reellen Pulvers ihrem Durchmesser nach liefert Häufigkeitsspektren des auf Abb. 11 dargestellten Typs. Zahlreiche granulometrische Analysen

haben gezeigt, daß die Zusammensetzung gut kalibrierter Pulver in den meisten Fällen durch eine logarithmisch-normale Verteilungsfunktion sehr befriedigend dargestellt werden kann[7]. Mathematisch wird eine solche Verteilung durch folgende Formel

$$\frac{dN}{dD} = \frac{\Sigma N}{(2\pi)^{1/2} \ln g} e^{-\frac{(\ln D - \ln \overline{D})^2}{2 \ln^2 g}} d \ln D \qquad (18)$$

wiedergeben, in welcher D den charakteristischen Durchmesser der Körner darstellt, von einem Wert D_0 aus gemessen, der die Verteilung auf der Seite der kleinen Durchmesser begrenzt. $\overline{D}$ ist der mittlere geometrische Durchmesser der Körner:

$$\ln \overline{D} = \frac{\Sigma N \ln D}{\Sigma N} . \qquad (19)$$

g, die mittlere quadratische Abweichung:

$$\ln^2 g = \frac{\Sigma N (\ln D - \ln \overline{D})^2}{\Sigma N} . \qquad (20)$$

Die teilweise Auflösung einer durch die Kurven in Abb. 11 dargestellten Pulvermenge hat nach den früher dargelegten Annahmen eine gleichmäßige Verschiebung des gesamten Spektrums in der Richtung kleinerer Durchmesser zur Folge. Bei a handelt es sich um ein kalibriertes Pulver, dessen Oberflächenverminderung sich gut berechnen läßt. Bei b handelt es sich um ein ungesiebtes Pulver, das auch sehr kleine Körner enthält. Bei der Auflösung verschwindet die größte Zahl von ihnen, was die granulometrische Zusammensetzung des Musters völlig ändert. Hinzu kommt noch, daß die breite Aufspaltung der Korndurchmesser jede Diffusionsrechnung illusorisch macht. Es ist also wichtig, jeweils mit möglichst gut kalibrierten Pulvern zu arbeiten.

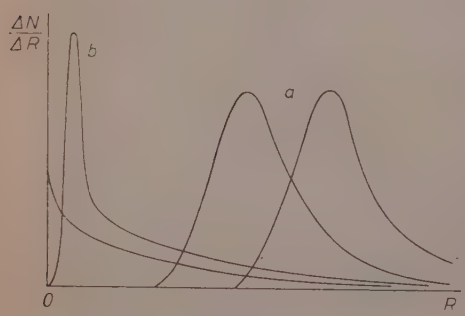


Abb. 11

[7] F. KOTTLER, J. Franklin Inst. **250** (1950) 339, 419; **251** (1951) 499, 617. — T. HATCH and S. P. CHOATE, J. Franklin Inst. **210** (1930) 793. — Ferner: CHAMOT and MASON, Handbook of Chemical Microscopy, 2nd Ed. SS 385–447. HERDAN, Small Particle Statistics, Elsevier (1954). The Physics of Particle Size Analysis, Brit. J. appl. Physics Suppl. No 3 (1954).

Die ausgezogenen Linien von Abb. 10 gelten für reelle Pulver, wie sie mit den üblichen Darstellungsmethoden im Laboratorium erhalten werden, und deren charakteristische Parameter folgende Werte haben:

Für die äquidimensionellen Körner:

$$D_o/\bar{D} = 1{,}50$$
$$g = 1{,}75\,.$$

Beispiel: Ag_2SO_4-Körner, die nach Zerkleinerung von größeren Kristallen zwischen Sieben mit den resp. Maschenweiten 0,23 × 0,28 mm und $0{,}20_5$ × $0{,}20_5$ mm abgetrennt wurden.

Für die Nadeln (wo nur deren Radius R eine Rolle spielt):

$$R_o = 0$$
$$g = 1{,}60\,.$$

Beispiel: Durch Sublimation erhaltene Benzoesäure Nadeln. $\bar{R} = 0{,}016_5$ mm.

Der Unterschied zwischen der Realität und dem entsprechenden Idealfall ist für die aus Plättchen bestehenden Pulver am größten. Die Oberfläche eines aus identischen ebenen Lamellen bestehenden Pulvers bleibt bis zum Verschwinden des Festkörpers konstant, wenn die Dicke der Lamellen viel kleiner als ihre Flächenausdehnung ist. In Wirklichkeit aber läßt sich die Teilchenbevölkerung eines reellen Pulvers durch zwei log.-normale Verteilungsfunktionen nach der Dicke und der Flächenausdehnung der Partikel darstellen. Im Laufe der Auflösung eines solchen Pulvers lösen sich die kleineren Teilchen vollständig auf, was die auf Abb. 10 sichtbare Oberflächenverminderung zur Folge hat. Letztere bezieht sich auf ein Pulver, dessen charakteristische Parameter folgende Werte haben:

Dickenverteilung: $H_o = 0$
$g = 1{,}75$

Flächenverteilung: $D_o = 0$
$g = 1{,}20\,.$

Beispiel: β-AgJ-Plättchen, die zwischen Sieben der Maschenweiten 0,10 × 0,12 mm und 0,073 × 0,088 mm abgetrennt wurden.

Man sieht auf Abb. 10, daß die Oberflächenverminderung der aus Nadeln bzw. äquidimensionellen Körnern bestehenden Pulver praktisch den gleichen Verlauf hat. Falls Plättchen gleichzeitig zugegen sind, kann man leicht einen Mittelwert unter Berücksichtigung der relativen Gewichtsanteile der verschiedenen Fraktionen ermitteln.

9. Berechnung der Löslichkeit in den Fällen, wo die feste Phase ursprünglich indiziert ist

Die entsprechenden Formeln werden einfach mit einigen Hinweisen über ihre Ableitung angegeben.

A. Äquidimensionelle Körner und Nadeln, mit $\alpha_1 = \alpha_2$

Abb. 12 zeigt die Endaktivität der Lösung eines Systems in Funktion der Menge der festen Phase. Bis M_d bewegt sich der charakteristische Punkt auf der Kurve

$$A = M_b\, S_b \frac{M_a}{M_a + M_b}, \tag{21}$$

und oberhalb M_d, auf einer Kurve

$$A = M_d S_b + S_b\, \alpha\, (M_b - M_d) \frac{M_a}{M_a + M_d + \alpha (M_b - M_d)}. \tag{22}$$

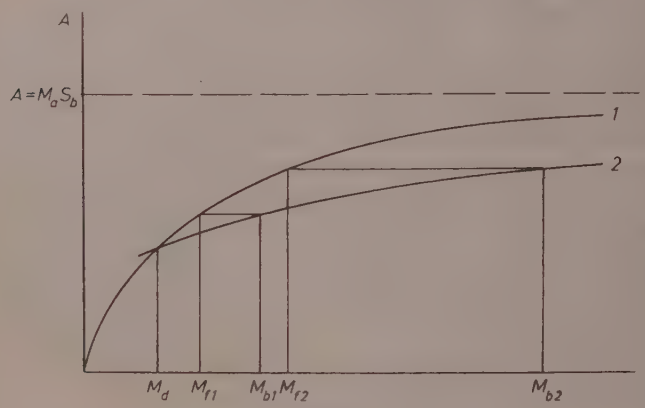


Abb. 12

Ordnet man zu zwei experimentellen Punkten mit den Abszissen M_{b1} und M_{b2} zwei fiktive Punkte zu, deren Abszissen mit M_{f1} und M_{f2} bezeichnet seien und deren Ordinaten denjenigen der entsprechenden erwähnten Punkte gleich sind, so kann man schreiben:

$$\alpha = \frac{M_{f1} - M_d}{M_{b1} - M_d} = \frac{M_{f2} - M_d}{M_{b2} - M_d}. \tag{23}$$

M_{f1} und M_{f2} sind die Bodenkörpermengen, die bezüglich der Radioaktivitätsverteilung die gleiche Wirkung wie die Mengen M_{b1} und M_{b2} hätten, wenn der Austausch vollständig wäre. Man berechnet M_{f1} und

M_{f2} durch Auflösung der Gl. (21) nach M_b und Substitution von M_b durch M_f:

$$M_{f1} = \frac{M_a A_1}{M_a S_b - A_1} = M_a \frac{S_{a1}}{S_b - S_{a1}}$$
$$M_{f2} = \frac{M_a A_2}{M_a S_b - A_2} = M_a \frac{S_{a2}}{S_b - S_{a2}} \tag{24}$$

und erhält M_d durch Einsetzen dieser Werte in Gl. (23):

$$M_d = \frac{M_{b1} M_{f2} - M_{f1} M_{b2}}{M_{b1} - M_{b2} + M_{f2} - M_{f1}}. \tag{25}$$

B. Allgemeiner Fall mit β als Austauschparameter

1. $\beta_1 = \beta_2$.

Gleichung der Bahn des charakteristischen Punktes bis zu Sättigung bei T', Kurve 1 Abb. 13:

$$A = M_b \, S_b \frac{M_a}{M_a + M_b}; \tag{21}$$

oberhalb M_d, Kurve 2:

$$A = \left(S_b M_d + S_b \beta M_b \frac{F'}{F}\right) \frac{M_a}{M'_a + \beta M_b F'/F}. \tag{26}$$

Ferner:

$$M_{e1} = \beta M_{b1} (F'/F)_1 \qquad M_{e1} = M_{f1} - M_d$$
$$(27) \text{ und} \tag{28}$$
$$M_{e2} = \beta M_{b2} (F'/F)_2 \qquad M_{e2} = M_{f2} - M_d.$$

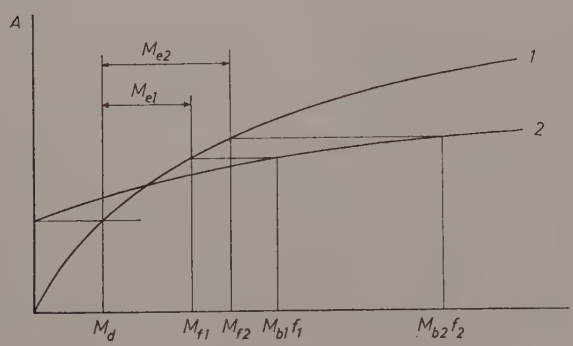


Abb. 13

Durch Gleichsetzen von $M_{e2} - M_{e1}$ aus den Gln. (27) und (28) nach Substitution in Gl. (28) von M_{f2} und M_{f1} durch ihre Ausdrücke aus Gl. (24) erhält man:

$$\beta = \frac{s_{a2} - s_{a1}}{(1 - s_{a2})(1 - s_{a1}) m_{b2} f_2 - m_{b1} f_1} \tag{29}$$

mit

$$s_{a2} = S_{a2}/S_b; \qquad m_{b2} = M_{b2}/M_a; \qquad f_2 = (F'/F)_2 \text{ usw.},$$

und

$$M_d = M_{f1} - M_{e1} = M_a \frac{S_{e1}}{S_b - S_{e1}} - \beta M_{b1} f_1 \tag{30}$$

oder

$$m_d = s_{a1}/(1 - s_{a1}) - \beta m_{b1} f_1 . \tag{30'}$$

2. $\beta_1 \neq \beta_2$.

Die Gln. (27) sind durch die folgenden zu ersetzen:

$$\begin{aligned} M_{e1} &= \beta M_{b1} f_1 . \\ M_{e2} &= \delta \beta M_{b2} f_2 . \end{aligned} \tag{31}$$

woraus

$$\beta = \frac{s_{a2} - s_{a1}}{(1 - s_{a2})(1 - s_{a1})(\delta m_{b2} f_2 - m_{b1} f_1)} \tag{32}$$

hervorgeht, wobei M_d ebenfalls durch die Gl. (30) gegeben wird.

10. Ermittlung der optimalen Meßbedingungen

Es genügt, die Fehler der Radioaktivitätsmessungen zu berücksichtigen, da der aus den anderen Operationen herrührende Fehlerbeitrag relativ unwesentlich ist. Ohne auf die Einzelheiten der Fehlerrechnung einzugehen, werden wir uns begnügen, deren Ergebnisse an Hand einer qualitativen Diskussion plausibel zu machen.

Betrachten wir auf Abb. 14 die graphische Lösung einer Löslichkeitsbestimmung. Der Fehler auf m_d hängt von der Lage der Geraden 1 und von der Ordinaten am Ursprung der Geraden 2 ab. Nun ist die Neigung von 1 durch den Umstand auf 45° festgelegt, daß relative Größen m und a auf dem Diagramm aufgetragen sind. Dem Fehler ΔA_o bei der Messung der Anfangsaktivität A_o entspricht eine Parallelverschiebung von 1. Die Lage von 2 ist durch die zwei Meßpunkte $(m_{b1} f_1, 1/a_1)$ und $(m_{b2} f_2, 1/a_2)$ gegeben. Das Ausmaß der Unsicherheit $\Delta(1/a)$ $(1/a)$ auf die Ordinate am Ursprung hängt von der Genauigkeit

der Abszissen und der Ordinaten der beiden Meßpunkte, von der Entfernung dieser Punkte von der Ordinatenachse und von der Neigung der Geraden ab. Man sieht insbesondere, daß die Unsicherheit der (F'/F)-Werte um so weniger ins Gewicht fällt, als der Austausch (und damit Ψ) kleiner ist. M_{b1} darf andererseits nicht zu nahe bei M_d gewählt werden, wie es sonst als günstig erscheint, da die Dimensionsabnahme der Körner sehr stark wird, was die Gültigkeit der theoreti-

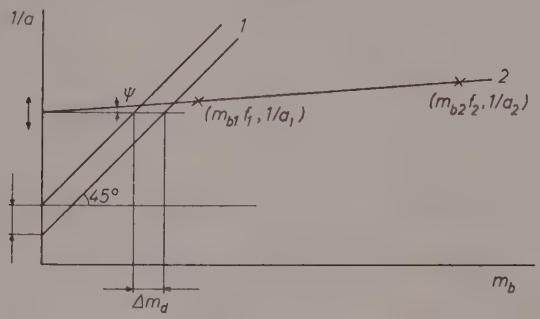


Abb. 14

schen Annahmen beeinträchtigt. Die quantitative Behandlung des Problems führt zu folgenden Formeln:

$$\Delta M_d/M_d = (1 + M_a/M_d)\,\Delta A_a/A_o \tag{33a}$$

$$\Delta M_d/M_d = \frac{(A_o/A_1)\,f_2}{f_2 - (M_{b1}/M_{b2})\,f_1}\,\Delta A_0/A_1 \tag{33b}$$

$$\Delta M_d/M_d = \frac{-(A_o/A_2)\,f_1}{f_1 - (M_{b2}/M_{b1})\,f_2}\,\Delta A_2/A_2. \tag{33c}$$

Wenn man in Gl. (33) Werte einsetzt, wie sie üblich vorkommen, erhält man:

$$\Delta M_d/M_d = 2\,\Delta A_o/A_o; \qquad \Delta M_d/M_d = 2{,}5\,\Delta A_1/A_1;$$

$$\Delta M_d/M_d = 0{,}6\,\Delta A_2/A_2. \tag{33'}$$

Der größte Teil der für die Radioaktivitätsmessungen vorgesehenen Zeit soll also der Messung von A_o und A_1 gewidmet werden. In einer sorgfältigen Arbeit, wo die sonst getroffenen meßtechnischen Vorkehrungen eine solche Genauigkeit zulassen, kann man etwa für A_o und A_1 250.000 und für A_2 50.000 Stöße zählen, mit entsprechenden Standardfehlern von 0,2 und 0,45 %, was im Falle des vorigen Beispiels den Gesamtfehler von $\Delta M_d/M_d$ auf 0,7 % und den Fehler von $\Delta M'_a/M'_a$

auf die Hälfte davon bringt, wenn $M'_a = 2\,M'_d$. Es handelt sich hier um bestenfalls zu erwartende Werte; doch entspricht die durchschnittliche Genauigkeit der beschriebenen Methode durchaus den für eine analytische Technik geltenden Normen.

11. Praktische Ausführung der Methode

Als Richtlinie kann folgende Beschreibung der von uns verwendeten experimentellen Anordnung dienen. Die Systeme bestanden in der Regel aus 3—5 cm³ Lösung und 20—150 mg Bodenkörper. Sie wurden jeweils in Pyrexröhren unter einem verminderten Druck von 20 mm eingeschmolzen, um das zum Versuch gelangende Silbersulfat von der Wirkung des Luftsauerstoffs bei den höheren Temperaturen zu schützen. Diese Röhren hatten einen inneren Durchmesser von 7—10 mm und eine Wandstärke von 1,5 mm; sie hielten im Laufe von Versuchen, bei welchen die Temperatur bis 220° C stieg, dem Druck ausnahmslos stand.

Die Durchführung der thermischen Zyklen ging in einem passend ausgerüsteten gewöhnlichen Trockenschrank (Abb. 15) vor sich, der kurz beschrieben werden soll. Die Röhren werden darin auf ein Dreh-

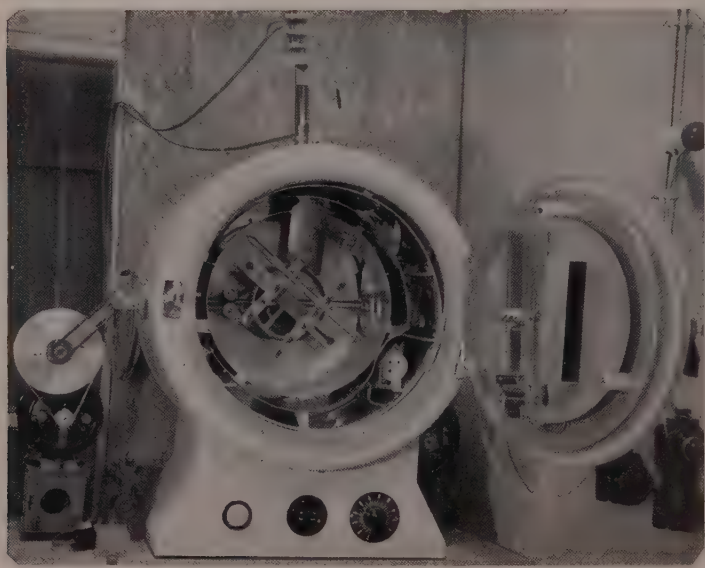


Abb. 15

gestell festgeklemmt, das durch eine Rollkette in Bewegung gesetzt wird, und dessen regulierbare Geschwindigkeit auf etwa 15 U/min. eingestellt wurde.

Die Aufrechterhaltung einer zeitlichen und örtlichen Temperaturkonstanz von $\pm 0{,}1°$ C erforderte einige Verbesserungen. Die eingebaute thermostatische Vorrichtung wurde durch Einstellen auf eine höhere Temperatur ausgeschaltet und durch ein mit einem Kontaktthermometer gesteuertes Heizelement ersetzt, das direkt in den Innenraum (unten rechts auf dem Bild) eingelegt wurde. Es zeigte sich, daß die zeitliche Temperaturkonstanz befriedigend war, daß aber die örtliche Temperaturverteilung beträchtliche Differenzen (bis 20° C zwischen oben und unten) aufwies. Der Einfluß dieser Differenzen auf die Temperatur der in Rotation gehaltenen Röhren wurde mit einem Satz von kleinen auf $^1/_5$° C unterteilten Thermometern ermittelt, die in gleichen Röhren wie die Systeme mit Ölfüllung eingeschmolzen worden waren und auf dem Drehgestell festgeklemmt wurden (ein solches Thermometer ist auf dem Bild sichtbar). Die Ablesungen wurden bei geschlossener Türe vorgenommen; dazu dienten ein Periskop und eine innere Beleuchtung, die an der Türe bzw. im Schrank oben rechts neben dem Schutzschirm des Kontaktthermometers sichtbar sind. Die Temperatur am Rande des Gestells wurde 2,8° C höher gefunden als in der Mitte desselben. Diese durch Strahlungseffekte verursachte Differenz wurde mit thermisch isolierten Aluminiumschirmen auf 0,4° C verringert. Sie konnte praktisch erst vollständig beseitigt werden, nachdem für eine wirksame Luftrührung durch Einbau eines Flügelrades an der hinteren Wand des Schrankes gesorgt worden war. Die Genauigkeit der Temperatur, welcher die untersuchten Systeme jeweils unterworfen wurden, wird auf $\pm 0{,}1°$ C bei 100° C und auf $\pm 0{,}2°$ C bei 200° C eingeschätzt.

Die Radioaktivitätsmessungen wurden mit 20 cm³ Lösung ausgeführt. Die Meßanordnung bestand aus zylindrischen doppelwandigen Küvetten, die genau koaxial auf ein γ-Geiger-Müller Zählrohr paßten; das Zählrohr war mit 5 cm Blei abgeschirmt und wurde auf eine bis auf $\pm 0{,}1°$ C konstante Temperatur gehalten. Der Wirksamkeitsfaktor jeder Küvette wurde mit einem Standardfehler von $1{,}2\,^0/_{00}$ bestimmt. Der Vorverstärker wurde mit einer Vorrichtung zur künstlichen Senkung der Hochspannung während $4 \cdot 10^{-4}$ Sekunden nach jedem Impuls versehen. Die Konzentrationen der zur Messung gelangenden Lösungen wurden derart abgestimmt, daß die entsprechenden radioaktiven Intensitäten unter sich bis auf 20% gleich waren. Die Unsicherheit der Totzeitkorrekturen konnte so auf $1\,^0/_{00}$ herabgesetzt werden. Die Gesamtstabilität der Meßapparatur war besser als $2\,^0/_{00}$ über Perioden von etwa 10 Stunden. Die Streuung der Messungen wurde bezüglich ihrer Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Werten ständig geprüft[8].

[8] O. Riedel, Nucleonics 12/6 (Juni 1945) 64.

12. Die experimentelle Prüfung der Methode

Die Ableitung der im theoretischen Teil angegebenen Formeln stützte sich auf mehrere Annahmen, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind. Es handelt sich insbesondere um folgende Punkte:

a) Geschwindigkeit der Einstellung des Sättigungsgleichgewichts bei der oberen Temperatur.

b) Dauer der Erwärmungszeit bei der oberen Temperatur.

c) Wahl der Bodenkörpermengen M_{b1} und M_{b2}.

d) Morphologie und Umkristallisationseigenschaften des Bodenkörpers. Diffusionsverhalten des indizierten Elementes.

Als Versuchsstoff wurde Silbersulfat gewählt, sowohl wegen seiner günstigen Kristall- und Löslichkeitscharakteristiken als auch wegen der Eigenschaften des als Indikator benutzten ^{110}Ag, dessen γ-Strahlung von 1,4, 0,9 und 0,7 MEV und dessen Halbwertszeit von 270 Tagen die Ausführung von genauen und bequemen Messungen gestattete. Wir kommen auf die erwähnten Punkte zurück und geben eine kurze Beschreibung der im Laufe der Vorversuche gemachten Erfahrungen.

a) Die Auflösungsgeschwindigkeit des Pulvers hängt von der Größe und der Form der Körner sowie von deren Vorbehandung stark ab (siehe unter d). Die kleinere Menge Bodenkörper M_{b1} darf nicht zu klein gewählt werden (z. B. i nicht unter 0,3), ansonsten die Sättigung im einen System schneller erreicht wird als im anderen, abgesehen von den unter 10 schon erwähnten Nachteilen. Es gibt eine optimale Erwärmungsgeschwindigkeit, für welche die Austausche in beiden Systemen bei möglichst nahen Zeitpunkten anfangen. Dies ist der Fall, wenn der Temperaturanstieg langsam ist, jedoch gerade noch so schnell erfolgt, daß die Auflösung der Oberflächenschicht der Körner das Fortschreiten der Diffusion dauernd wettmacht, bis die Sättigung erreicht ist. Die von uns gewählte Geschwindigkeit war z. B. von 1°C/Minute bis 10°C unterhalb der Temperatur, bei welcher die Löslichkeitsbestimmung erfolgen sollte; für die 10 letzten Grade wurde sie auf 0,08°C/Minute herabgesetzt. Dabei betrug der Durchmesser der Körner 0,2—0,3 mm, mit einem Diffusionskoeffizienten von der Größenordnung 10^{-6} cm²/Tag bei 80°C.

b) Die Erwärmungsdauer auf die obere Temperatur soll kurz sein. Der Austausch sollte 15% nicht überschreiten, und am besten unter 5% bleiben. Passende Zeiten dürften meistens zwischen 5 Minuten und 2 Stunden liegen.

c) Die Wahl der Werte von M_{b1} und M_{b2} ist nicht kritisch. M'_{b2} sollte mindestens zweimal so groß sein wie M'_{b1}. Passende i-Werte können z. B. zwischen 0,4 und 0,7 für das eine System, zwischen 1 und 2 für das andere System liegen.

d) Die Abb. 16 und 17 zeigen die morphologischen Änderungen, die ein Pulver in Berührung mit seiner gesättigten Lösung in der Wärme erfährt. Auf Abb. 16a sieht man ein Muster eines gesiebten Pulvers; in b

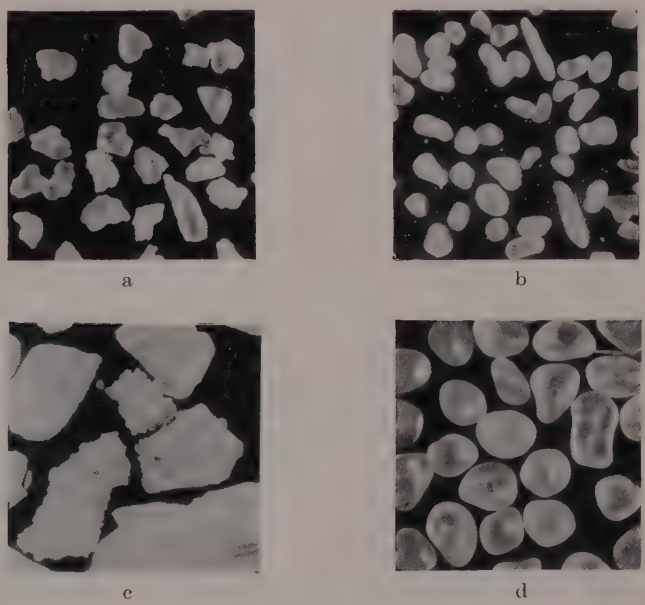


Abb. 16

sieht man das gleiche Pulver nach 250 Stunden auf 250°C. Abgesehen von der Abrundung der Körner tritt eine starke Dimensionsabnahme derselben auf, wie dies aus Abb. 17 ersichtlich ist. Die Ursache für diese Erscheinung liegt im aufgerauhten Zustand der Körneroberfläche als Folge der Auflösung, wie es auf Abb. 16c sichtbar ist. Es lösen sich dann Fragmente ab, die auf Kosten der eigentlichen Körner wachsen. Es empfiehlt sich daher, die Pulver jeweils einer thermischen Vorbehandlung (längeres Rühren in gesättigter Lösung) zu unterwerfen; die Körner glätten sich dabei und erleiden dann nachträglich keine wesentliche Änderung mehr. Abb. 16d zeigt die Gestalt, die man den

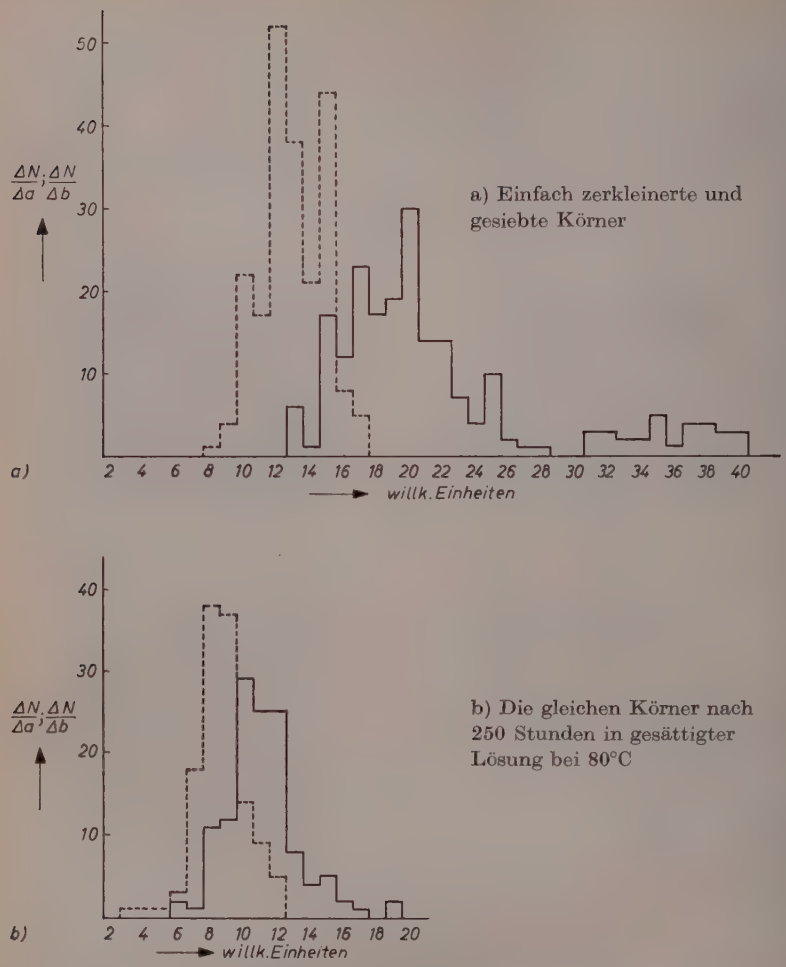


Abb. 17. Änderung der granulometrischen Charakteristiken eines Pulvers als Folge seiner thermischen Behandlung in gesättigter Lösung. Histogramme der Pulverzusammensetzung a) Vor b) Nach der Behandlung. In Abszissen: Die Dimensionen der Körnerprojektionen, gemessen auf zwei zueinander senkrechten Achsen in der Ebene des Mikroskoptisches.

— — große Achsen a
-------- kleine Achsen b 1 willk. Einh. = 0,0146 mm

unter a abgebildeten Körnern geben kann, wenn man sie einer Behandlung unterwirft, die anderswo[1] beschrieben ist.

Die aus den vorangehenden Bildern ersichtliche Umkristallisation täuschte einen zweieinhalb mal zu großen Diffusionskoeffizienten für das Silber vor: Mit den unvorbehandelten Körnern wurde ein Wert

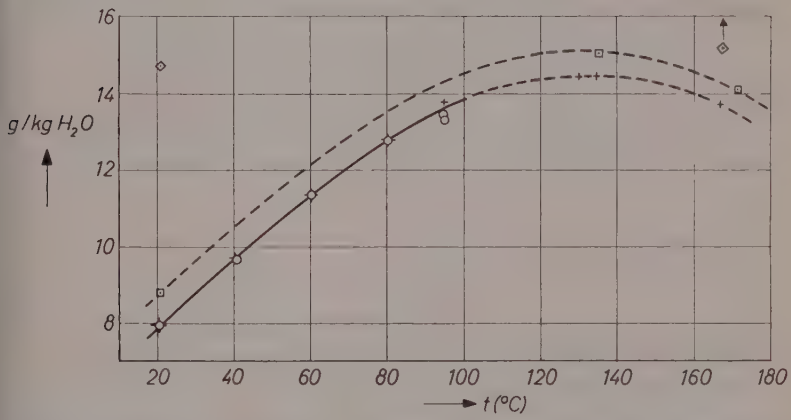


Abb. 18. Löslichkeit von Ag_2SO_4 in Wasser. ○ Lösung indiziert. + Feste Phase indiziert. ▫ Lösung indiziert; pH 4,2 bei 21 °C durch Zusatz von $HClO_4$. ◇ Lösung indiziert; pH 2,1 bei 21 °C durch Zusatz von $HClO_4$. Außerhalb des Bildes fällt ein Punkt mit den Koordinaten 172 °C, 21,0 g/kg H_2O

von $2{,}09 \cdot 10^{-6}$ cm²/Tag gefunden, indem mit den unter d gezeigten Körnern ein Wert von 0,81 cm²/Tag erhalten wurde, im Einklang mit den Ergebnissen von andersartigen Messungen. Diese Umkristallisationseffekte sind, sofern sie vernünftig beschränkt bleiben, nicht störend. Der scheinbare Diffusionskoeffizient ist dadurch erhöht, doch erfolgt die Sättigung der Lösung schneller, so daß die Erwärmungsperioden entsprechend gekürzt werden können.

Wir geben zum Schluß auf Abb. 18 und der nebenstehenden Tabelle eine Zusammenstellung von Löslichkeitswerten an, welche in Vorversuchen erhalten wurden. Diese Resultate zeigen die Brauchbarkeit der Methode, obwohl sie mit einem ungenügend kalibrierten Pulver erhalten wurden, bevor die Wichtigkeit dieses Faktors erkannt worden war. Dies führte zu relativ hohen Austauschwerten und entsprechend niedrigen Löslichkeitswerten. Letzterer Umstand kommt

daher, daß, wenn die Größenverteilung der Körner zu breit ist, der Austauschparameter α ständig mit M_b wächst, statt den berechneten Verlauf zu nehmen. Die Folge davon ist (Abb. 19), daß die Linie 2 tatsächlich gekrümmt ist, so daß die durch die zwei Meßpunkte gezogene Gerade einen zu tiefen Wert M'_d statt M_d angibt.

Das in Abb. 18 zwischen 130° und 140°C sichtbare Maximum soll zur Zeit noch mit Vorsicht angenommen werden. Über 100°C tritt zwar eine leichte Zersetzung des Bodenkörpers unter Freilassung von SO_4''-Ionen ein, was unter anderem den beobachteten Effekt erklären könnte[9].

Diese Angelegenheit bringt noch ein interessantes Merkmal der Methode zum Vorschein: obwohl diese in einem solchen Fall die Be-

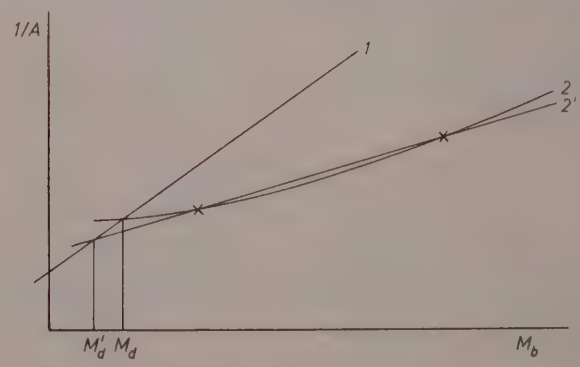


Abb. 19

Tabelle 1. *Zusammenstellung der in Vorversuchen bestimmten Löslichkeitswerte des Silbersulfates in Wasser*

T' °C	Indizierte Phase	Erwärmungsdauer bei T' Stunden	α %	Löslichkeit: Gefunden mg Ag_2SO_4	Löslichkeit: Tabellenwerte g H_2O	Löslichkeit: Differenz %
60	Lösung	2	11,8	11,28	11,52	2,1
80	„	2	15,3	12,81	12,95	-0,8
95	„	1	18,2	13,42	13,84	3,1
95	„	3	25,5	13,36		3,5
95	Festkörper	1	5,1	13,80		0,3
130	„	2	18,0	14,18		
134	„	1,5	31,6	14,40		
167	„	1,5	25,9	15,08		

stimmung der Löslichkeit prinzipiell nur bis zum Maximum der Löslichkeitskurve gestatten sollte, ist es doch auch möglich, den absteigenden Ast dieser Kurve zu bestimmen. Dazu verfährt man wie folgt (Abb. 20): Vom Punkt A ausgehend, erwärmt man die Systeme bis zu T', ohne zu rühren. Die Auflösung des Bodenkörpers wird dadurch gehemmt, so daß die Konzentration des gelösten Stoffes kaum

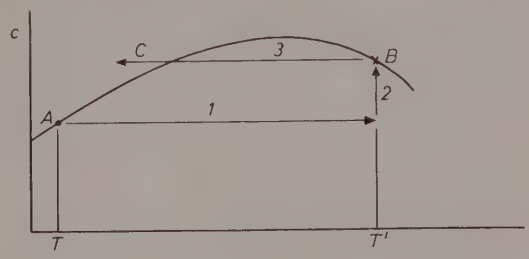


Abb. 20

zunimmt. Mischt man dann die Phasen durch Rühren, so wird der gesuchte Wert B der Löslichkeit bei T' erreicht. Vor der Abkühlung wird das Rühren wieder unterbrochen, so daß die Systeme in die Gegend kleinerer Löslichkeiten bei C zurückkommen, ohne etwas von der größeren Löslichkeit im zwischenliegenden Temperaturgebiet zu merken.

Abschließend möchte ich Herrn Prof. P. Scherrer für das von ihm dieser Arbeit während ihres Verlaufes ständig entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank aussprechen.

Physikalisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

[9] Bei der Fahnenkorrektur der vorliegenden Arbeit wurde von einer anderen, soeben erschienenen Arbeit (M. H. Lietzke und R. W. Stoughton, J. Amer. chem. Soc. 78 (1956) 3023) Kenntnis genommen, in welcher das Auftreten dieses Löslichkeitsmaximums bestätigt wird.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 216—227 (1956)

Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung

II. Mitteilung[1]: Die Fehlordnung im β-AgJ

Von

K. H. Lieser

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 21. 6. 56.)

Zusammenfassung

Die Betrachtung des Kristallgitters des β- und des γ-AgJ und die modellmäßige Behandlung der Fehlordnung führt zu zwei Fehlordnungstypen. Der Fehlordnungstyp I spielt eine Rolle bei der sog. chemischen Fehlordnung, wenn durch Zusätze anderer Komponenten ein Überschuß von Silberionen ins Gitter gebracht wird. Der Fehlordnungstyp II ist wichtig für die thermische Fehlordnung. Mit Hilfe des Fehlordnungstyps II ist es möglich, alle bisher beobachteten Besonderheiten des β-AgJ zu erklären. Außerdem wird durch Vergleich der Gitterenergien ein brauchbarer Wert für die Fehlordnungsenergie im β-AgJ erhalten. Es zeigt sich, daß mit der thermischen Fehlordnung eine Änderung der Bindungsverhältnisse im β-AgJ stattfindet.

Einführung

Im β-AgJ, das hexagonale Struktur besitzt (B 4-Typ) treten infolge Fehlordnung einige Anomalien auf. In der Nähe des Umwandlungspunktes wurde ein steiler Anstieg der spezifischen Wärme gefunden[2]; dieser wurde mit dem Fehlordnungsgrad in Beziehung gebracht. Bei der Messung der thermischen Ausdehnung des Silberjodids wurde im Temperaturbereich von $-187\,^{\circ}C$ bis zum Umwandlungspunkt ein negativer kubischer Ausdehnungskoeffizient festgestellt[1]. Der kubische Ausdehnungskoeffizient wird um so stärker

[1] I. Mitteilung: Die thermische Ausdehnung des Silberjodids, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 125.

[2] K. H. Lieser, Messungen der spez. Wärme und der Umwandlungswärme von Silberjodid (Vorläufige Mitteilung), Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 238.

negativ, je mehr man sich dem Umwandlungspunkt nähert; die Kontraktion steigt exponentiell mit der Temperatur an.

Aus dem anomalen Verhalten des kubischen Ausdehnungskoeffizienten des β-AgJ[1] folgen einige Besonderheiten. Zum Beispiel:

1. Für die Druckabhängigkeit der Entropie gilt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V_0\,\alpha\,. \tag{1}$$

Da der kubische Ausdehnungskoeffizient α des β-AgJ negativ ist, steigt die Entropie mit dem Druck an und in gleicher Weise vermutlich auch die Fehlordnung.

2. Für die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme findet man:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right) = -V_0\,T\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P. \tag{2}$$

Da auch $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P$ negativ ist, muß die spezifische Wärme mit dem Druck ansteigen, und zwar um so stärker, je näher man sich am Umwandlungspunkt befindet. Die Erhöhung der spezifischen Wärme sollte in der Nähe des Umwandlungspunktes etwa 10^{-3} cal/grad · Atm. betragen.

3. Aber auch im Hinblick auf die Gitterenergie Φ tritt eine Besonderheit auf. So gilt für die Abhängigkeit der Gitterenergie vom kürzesten Abstand ungleicher Ionen r[3]

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)_T = -\frac{3\,T V_0}{r}\,\frac{\alpha}{\chi}\,. \tag{3}$$

Der Kompressibilitätskoeffizient χ ist sicher positiv. Vermutlich steigt er mit der Temperatur stark an — insbesondere in der Nähe des Umwandlungspunktes — und nimmt mit dem Druck ab. Nach einer älteren Messung[4] beträgt der Kompressibilitätskoeffizient des AgJ bei 300 Atm. und 20°C: $4{,}11 \cdot 10^{-6}$. Da α negativ ist, nimmt bei gegebener Temperatur die Gitterenergie ab, wenn r kleiner wird. Nach den Rechnungen von J. E. Mayer[5] und M. L. Huggins[6] sollte — ebenso wie beim $AgCl$ und $AgBr$ — auch beim AgJ der B 1-Typ am stabilsten sein. Die aus einem Born-Haberschen Kreisprozeß er-

[3] Vgl. M. L. Huggins und J. E. Mayer, J. chem. Physics **1** (1933) 643 und M. L. Huggins, J. chem. Physics **5** (1937) 143.

[4] T. W. Richards und G. Jones, J. Amer. chem. Soc. **31** (1909) 158.

[5] J. E. Mayer, J. chem. Physics **1** (1933) 327.

[6] M. L. Huggins, J. chem. Physics **5** (1937) 143 und in: Phase Transformations in Solids, Symposium **1948** (London 1951) S. 238.

mittelten Werte für die Gitterenergie[6,7] liegen bedeutend höher als die gerechneten Werte, was auf einen homöopolaren Bindungsanteil zurückgeführt wird. Man könnte den Inhalt von Gl. (4) durch die Annahme deuten, daß der homöopolare Bindungsanteil mit der Erhöhung von Temperatur oder Druck — d. h. mit steigender Fehlordnung — zurückgeht.

Um sich über die anschauliche Bedeutung dieser Besonderheiten Klarheit zu verschaffen, wird es zweckmäßig sein, die mit der Fehlordnung verbundenen Vorgänge durch eine modellmäßige Betrachtung des Gitters zu studieren.

Modellmäßige Behandlung der Fehlordnung im β- und im γ-*AgJ*

a) Das Kristallgitter

Silberjodid tritt in vier verschiedenen Modifikationen auf, die im *B* 1-Typ (Hochdruckmodifikation), im *B* 3-Typ (γ-*AgJ*), im *B* 4-Typ (β-*AgJ*) und im *B* 23-Typ (α-*AgJ*) kristallisieren. Das Kristallgitter kann man sich in jedem Falle formal aus einem Jodteilgitter und einem Silberteilgitter zusammengesetzt denken. Das Jodteilgitter und ebenso das Silberteilgitter sind in der Hochdruckmodifikation, im γ-*AgJ* und im β-*AgJ* nach dem Prinzip der dichtesten Kugelpackung aufgebaut, und zwar in der Hochdruckmodifikation und im γ-*AgJ* nach dem Prinzip der kubisch-dichtesten Kugelpackung und im β-*AgJ* nach dem Prinzip der hexagonal-dichtesten Kugelpackung. Beide Kugelpackungen besitzen bei N Atomen $2\,N$ tetraedrische Lücken und N oktaedrische Lücken. Im β-*AgJ* und im γ-*AgJ* sind Jodteilgitter und Silberteilgitter so zusammengefügt, daß jedes Jodion tetraedrisch von 4 Silberionen umgeben ist und umgekehrt. In der Hochdruckmodifikation sind die oktaedrischen Lücken besetzt.

Wenden wir uns zunächst dem β-*AgJ* zu. Abb. 1 bringt ein Modell des β-*AgJ*. Das Größenverhältnis von Silberionen zu Jodionen ist richtig wiedergegeben. Wir legen zweckmäßigerweise den Nullpunkt des Koordinatensystems in ein Jodion und haben dann die Punktlagen für die Jodionen: 0 0 0; 1/3 2/3 1/2 und für die Silberionen: 0 0 5/8; 1/3 2/3 1/8.

Die Frenkelsche Fehlordnung auf Zwischengitterplätzen ist wegen der Größe der Jodionen sicherlich auf die Silberionen beschränkt.

---

[7] O. K. Rice, Electronic Structure and Chemical Binding, New York 1940, S. 234—238.

Abb. 1 zeigt deutlich, daß das Gitter recht weitmaschig ist. Es bieten sich zwei Sorten von Plätzen im Zwischengitterraum an.

Die eine Platzsorte hat die Punktlagen 0 0 3/8; 1/3 2/3 7/8 und bildet für sich wiederum ein Teilgitter, das nach dem Prinzip der hexagonal-dichtesten Kugelpackung gebaut ist. Die Plätze sind ebenfalls tetraedrisch von 4 Jodionen umgeben und den mit Silberionen besetzten Plätzen völlig gleichwertig. Dieses Teilgitter soll „Silberteilgitter 2" heißen im Gegensatz zum besetzten „Silberteilgitter 1".

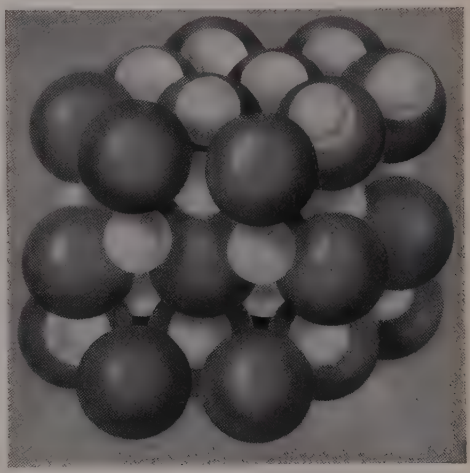


Abb. 1. Modell des β-AgJ-Gitters. (Kleine Kugeln: Silberionen, große Kugeln: Jodionen.) Im oberen Teil ist ein Silberion im Silberteilgitter 2 angenommen, darunter sind zwei Lückenplätze gut erkennbar

Die andere Platzsorte im Zwischengitterraum hat die Punktlagen 2/3 1/3 1/4; 2/3 1/3 3/4. Diese Plätze sind in hexagonalen Schichten angeordnet, die in Richtung der c-Achse senkrecht übereinanderliegen. Die Plätze sollen „Lückenplätze" heißen. Sie bieten mehr Raum als die Plätze der Silberteilgitter 1 bzw. 2 und sind oktaedrisch von 6 Jodionen umgeben.

Beide Platzsorten — Silberteilgitter 2 und Lückenplätze — werden von den Silberionen erreicht, indem diese durch eine Tetraederfläche des sie umgebenden Jodtetraeders hindurchtreten. Und zwar gelangen die Silberionen durch 3 Tetraederflächen auf Lückenplätze und durch die vierte Tetraederfläche ins Silberteilgitter 2.

Im γ-AgJ liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie im β-AgJ. Auch dort läßt sich neben dem Jodteilgitter ein Silberteilgitter 1, ein Silberteilgitter 2 und ein Teilgitter der Lückenplätze unterscheiden. Nur sind alle 4 verschiedenen Teilgitter jeweils für sich nach dem Bauprinzip der kubisch-dichtesten Kugelpackung aufgebaut. Die Punktlagen sind: Jodionen: 0 0 0; 0 1/2 1/2; 1/2 0 1/2; 1/2 1/2 0. Silberionen

(Silberteilgitter 1): 1/4 1/4 1/4; 1/4 3/4 3/4; 3/4 1/4 3/4; 3/4 3/4 1/4.
Silberteilgitter 2: 1/4 1/4 3/4; 1/4 3/4 1/4; 3/4 1/4 1/4; 3/4 3/4 3/4.
Lückenplätze: 0 0 1/2; 0 1/2 0; 1/2 0 0; 1/2 1/2 1/2.

Nachstehend sind Zahl und Abstand nächster Nachbarn für die Fälle zusammengestellt, daß sich ein Silberion auf einem Platz des Silberteilgitters 2 oder auf einem Lückenplatz im γ-AgJ bzw. im β-AgJ befindet.

1. Zahl und Abstand nächster Nachbarn für ein Silberion auf Zwischengitterplatz im γ-AgJ. (a = Gitterkonstante; $d = \frac{a}{2}\sqrt{2}$ = Abstand der nächsten gleichen Ionen; $r = \frac{d}{4}\sqrt{6}$ = Abstand der nächsten ungleichen Ionen).

a) Ein Silberion auf einem Platz des Silberteilgitters 2 ist (α) tetraedrisch von Jodionen umgeben: Abstand r, (β) oktaedrisch von Silberionen des Silberteilgitters 1 umgeben: 6 (5) Silberionen im Abstand $\frac{a}{2} = \frac{d}{2}\sqrt{2}$ (ferner 8 Silberionen im Abstand $2r$).

b) Ein Silberion auf einem Lückenplatz ist (α) oktaedrisch von Jodionen umgeben: Abstand $\frac{a}{2}$ (ferner 8 Jodionen im Abstand $2r$) (Vgl. B 1-Typ). (β) tetraedrisch von Silberionen umgeben: 4 (3) Silberionen im Abstand r $\left(\text{ferner 8 Silberionen im Abstand } \frac{d}{2}\sqrt{\frac{11}{2}}\right)$.

Jodteilgitter, Silberteilgitter 1 und 2 und Teilgitter der Lückenplätze bilden jeweils für sich ein kubisch-flächenzentriertes Gitter.

2. Zahl und Abstand nächster Nachbarn für ein Silberion auf Zwischengitterplatz im β-AgJ. (a, c = Gitterkonstanten; a = Abstand der nächsten gleichen Ionen; $r = \frac{a}{4}\sqrt{6}$ = Abstand der nächsten ungleichen Ionen.)

a) Ein Silberion auf einem Platz des Silberteilgitters 2 ist (α) tetraedrisch von Jodionen umgeben: Abstand r, (β) tetraedrisch von Silberionen umgeben: 4 (3) Silberionen im Abstand r $\left(\text{ferner 9 Silberionen im Abstand } \frac{a}{2}\sqrt{\frac{11}{2}}\right)$.

b) Ein Silberion auf einem Lückenplatz ist (α) oktaedrisch von Jodionen umgeben: Abstand $\frac{a}{2}\sqrt{2}$, (β) oktaedrisch von Silberionen umgeben, und zwar 3 (2) Silberionen im Abstand r, $\left(\text{3 Silberionen im Abstand } \frac{a}{2}\sqrt{\frac{17}{6}}\right)$.

Jodteilgitter, Silberteilgitter 1 und 2 sind nach dem Prinzip der hexagonal-dichtesten Kugelpackung gebaut; das Teilgitter der Lückenplätze bildet hexagonale Schichten senkrecht zur c-Achse: Abstand in den Schichten a, Schichtabstand $\frac{c}{2} = \frac{a}{3}\sqrt{6} = 0{,}8165\,a$.

Im β-AgJ und im γ-AgJ sind demnach zwei Fehlordnungstypen denkbar:

Fehlordnungstyp I: Silberionen im Silberteilgitter 2

Fehlordnungstyp II: Silberionen auf Lückenplätzen.

b) Fehlordnungstyp I

Bei der thermischen Fehlordnung im Silberjodid nach dem FRENKELschen Fehlordnungsmodell bezeichnet man als Fehlordnungsgrad ε den Molenbruch der Silberionen auf Zwischengitterplätzen

$$\varepsilon = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \tag{4}$$

n_1 ist die Zahl der Silberionen auf normalen Gitterplätzen, n_2 die Zahl der Silberionen auf Zwischengitterplätzen. Nimmt man an, daß der Fehlordnungstyp I im Silberjodid vorliegt, so ist n_1 die Zahl der Silberionen im Silberteilgitter 1 und n_2 die Zahl der Silberionen im Silberteilgitter 2. Man sieht sofort, daß ein Maximum der Fehlordnung erreicht wird, wenn $n_2 = n_1$ ist, d. h., wenn die Silberionen statistisch auf den Plätzen des Silberteilgitters 1 und des Silberteilgitters 2 verteilt sind. Der Fehlordnungsgrad beträgt dann $\varepsilon = 0{,}5$.

Nun kann man sich aber auch vorstellen, daß in gewissen Bereichen des Kristalles das Silberteilgitter 1 und in anderen Bereichen das Silberteilgitter 2 besetzt ist. Ein solcher Zustand erscheint insbesondere dann wahrscheinlich, wenn man die Umwandlung vom α-AgJ zum β-AgJ ins Auge faßt. Man muß diesen Zustand als Kristallbaufehler beschreiben, derart, daß ein Netzwerk von Versetzungen im Silberteilgitter den Kristall durchzieht. Da es sich in diesem Fall nicht um thermische Fehlordnung handelt, läßt sich Gl. (4) nicht ohne weiteres anwenden. (Vgl. auch die Theorien der Nahordnung und der Fernordnung.)

In diesem Zusammenhang gewinnt eine röntgenographische Untersuchung von L. HELMHOLTZ[8] Interesse. L. HELMHOLTZ fand gute Übereinstimmung der Intensitäten der Röntgenreflexe bei Zimmertemperatur

[8] L. HELMHOLTZ, J. chem. Physics 3 (1935) 740.

mit den berechneten Intensitäten, wenn er eine statistische Verteilung der Silberionen auf solchen Plätzen annahm, die die *Ag*-Punktlagen des *B* 4-Typs tetraedrisch umgeben. Die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen stellen jedoch immer eine Mittelung über Bezirke dar, die mehr als 10^6 Atome umfassen. Der Befund von L. Helmholtz läßt sich befriedigend deuten, wenn man annimmt, daß die Silberatome in gewissen Kristallbezirken das Silberteilgitter 1 und in anderen Kristallbezirken das Silberteilgitter 2 besetzen.

Nun lassen sich aber die beobachteten Anomalien im Verhalten des β-*AgJ*, insbesondere hinsichtlich der thermischen Ausdehnung, mit Hilfe des Fehlordnungstyps I nicht deuten.

Vergleicht man den Fehlordnungstyp I im β-*AgJ* und im γ-*AgJ*, so findet man, daß die energetischen Verhältnisse für Fehlordnungstyp I im γ-*AgJ* günstiger liegen als im β-*AgJ* (vgl. die vorausgehende Zusammenstellung über Zahl und Abstand nächster Nachbarn). Hinsichtlich der Jodionen sind die Verhältnisse gleich. Die oktaedrische Gruppierung benachbarter Silberionen in größerem Abstand im γ-*AgJ* ist jedoch energetisch vor der tetraedrischen Umgebung benachbarter Silberionen im β-*AgJ* bevorzugt, insbesondere dann, wenn man neben den Coulombschen Kräften das zusätzliche Abstoßungspotential zwischen den Silberionen berücksichtigt. Fehlordnungstyp I und γ-*AgJ* sollten demnach gleichzeitig auftreten. Bei der thermischen Fehlordnung im reinen Silberjodid wird aber das Auftreten von γ-*AgJ* nicht beobachtet. Im Gegenteil: fein gepulverte Präparate von reinem Silberjodid, die im Röntgendiagramm die Struktur des γ-*AgJ* zeigen, nehmen nach etwa eintägiger Temperung im Vakuum bei etwa 140 °C wieder die Struktur des β-*AgJ* an.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man von der thermischen Fehlordnung im reinen Silberjodid (Einkomponentensystem) zur „chemischen" Fehlordnung in Mehrkomponentensystemen übergeht. Über die Beobachtungen an solchen Mehrkomponentensystemen (Silberjodid mit Zusätzen) soll in anderem Zusammenhang berichtet werden. Hier sei nur erwähnt, daß das γ-*AgJ* stabil ist (auch nach Temperung), wenn das Silberjodid beispielsweise 1 Mol-% Silbersulfid enthält. Nimmt man an, daß der Überschuß an Silberionen im Silberteilgitter 2 eingebaut wird, so liegt Fehlordnungstyp I vor. Ähnliche Verhältnisse hat man, wenn *AgJ* beispielsweise aus einer Silbernitratlösung durch Verdünnen ausgefällt wird, wobei sich bekanntlich ebenfalls das γ-*AgJ* bildet.

Man wird den Fehlordnungstyp I berücksichtigen müssen, wenn man die Bedingungen für das Auftreten der γ-AgJ-Modifikation aufsuchen will.

c) Fehlordnungstyp II

Für den Fehlordnungstyp II kann man ähnliche Überlegungen anstellen wie für den Fehlordnungstyp I. Der Fehlordnungsgrad ist durch Gl. (5) eindeutig bestimmt.

Aus dem gleichen Grund, aus dem im Falle des Fehlordnungstyps I das γ-AgJ energetisch bevorzugt ist, ist im Falle des Fehlordnungstyps II das β-AgJ energetisch begünstigt. Ein Silberion auf Lückenplatz hat im β-AgJ eine oktaedrische und im γ-AgJ eine tetraedrische Nachbarschaft von Silberionen. Fehlordnungstyp II und β-AgJ sollten also gleichzeitig auftreten.

Der Fehlordnungstyp II ist außerdem durch zwei weitere Besonderheiten charakterisiert:

Ein Silberion, das auf seinem normalen Gitterplatz 4 Jodionen im Abstand r als nächste Nachbarn hat, bekommt auf einem Lückenplatz 6 Jodionen im Abstand $2r/\sqrt{3}$ als nächste Nachbarn. Nun kann man die Kraftwirkungen zwischen einem Silberion und einer größeren Zahl von Ionen aufsummieren, und zwar einmal für den Fall, daß sich ein Silberion auf normalem Gitterplatz befindet, und dann für den Fall, daß sich ein Silberion auf einem Lückenplatz befindet. Man errechnet für ein Silberion auf Lückenplatz einen etwas kleineren Gleichgewichtsabstand als $2r/\sqrt{3}$ zu den nächsten Jodionen. Dieses Ergebnis wird noch deutlicher, wenn man neben den Coulombschen Kräften die Abstoßung der Elektronenhüllen berücksichtigt. Man erwartet also im Falle von Fehlordnungstyp II eine geringe Gitterkontraktion, die mit dem Fehlordnungsgrad ansteigt.

Wie in der Zusammenstellung im Abschnitt a) angegeben, ist im β-AgJ der Abstand der Lückenplätze in Richtung der a-Achse gleich der Gitterkonstanten a, in Richtung der c-Achse jedoch nur $c/2 = 0{,}8165\,a$. Wenn nun mit steigender Fehlordnung mehr Lückenplätze besetzt werden, so macht sich die Coulombsche Abstoßung der Silberionen bemerkbar. Sie wird bewirken, daß die Gitterkontraktion in Richtung der a-Achse leichter erfolgt als in Richtung der c-Achse. In gleicher Weise wirken auch die den Lückenplätzen benachbarten Silberionen.

Der Fehlordnungstyp II vermag damit alle bisher im Zusammenhang mit der thermischen Fehlordnung gemachten Beobachtungen am β-AgJ befriedigend zu erklären:

1. In allen Fällen der thermischen Fehlordnung im reinen Silberjodid wurde unterhalb des Umwandlungspunktes bei etwa 150°C die Modifikation des β-AgJ beobachtet.

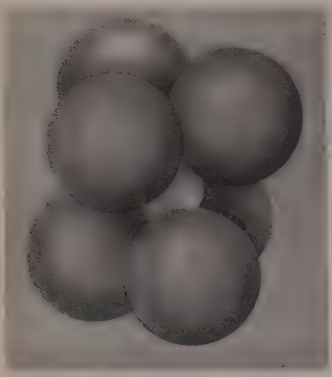


Abb. 2. Modell des Fehlordnungstyps II bei großem Fehlordnungsgrad. Das Silberion befindet sich auf einem Lückenplatz und ist von 6 Jodionen umgeben. In Richtung der c-Achse hat sich das Gitter etwas ausgedehnt; in den Schichten senkrecht zur c-Achse sind die Jodionen etwas zusammengerückt

2. Die auf Grund von Fehlordnungstyp II erwartete Gitterkontraktion steht im Einklang mit den Messungen der thermischen Ausdehnung am β-AgJ. Es wird verständlich, weshalb der kubische Ausdehnungskoeffizient mit steigender Temperatur immer stärker negativ wird.

3. Die Beobachtung von H. Fizeau[9], der bei etwa 40°C einen geringen positiven linearen Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der c-Achse und einen negativen linearen Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der a-Achse fand, wird ebenfalls mit Hilfe des Fehlordnungstyps II richtig gedeutet.

Der Fehlordnungstyp II stellt aber auch einen Übergang zum α-AgJ und zur Hochdruckmodifikation dar und mit seiner Hilfe läßt sich der Umwandlungsvorgang β-$AgJ \rightarrow \alpha$-AgJ verhältnismäßig gut verstehen. Abb. 2 bringt einen Ausschnitt aus dem nach Fehlordnungstyp II fehlgeordneten β-AgJ. Das Silberion ist von 6 Jodionen umgeben. Die Jodionen haben sich in Richtung der a-Achse einander genähert und sind in Richtung der c-Achse etwas auseinandergerückt. Jedes Jodion hat damit 6 nächste gleiche Nachbarn und 6 weitere gleiche Nachbarn in etwas größerem Abstand. Die Silberionen haben relativ große Bewegungsfreiheit in Richtung der a-Achse. Die Umwandlung zum α-AgJ ist damit vorbereitet.

Diese modellmäßige Behandlung des Fehlordnungstyps II führt sofort zu einer weiteren Folgerung: Die Leitfähigkeit senkrecht zur c-Achse des Kristalls sollte mit steigendem Fehlordnungsgrad in

[9] H. Fizeau, Pogg. Ann. **132** (1867) 292. C. r. **64** (1867) 314.

immer stärkerem Maß von der Leitfähigkeit in Richtung der c-Achse abweichen.

Zum Abschluß dieser Betrachtung soll versucht werden, für den Fehlordnungstyp II die Fehlordnungsenergie E_f^0 bei kleinem Fehlordnungsgrad zu berechnen.

Ein Silberion auf einem Lückenplatz im Zwischengitter des β-AgJ hat die gleiche Nachbarschaft ungleicher Ionen wie im B 1-Typ. Nimmt man an, daß das betreffende Silberion von einem benachbarten Platz des Silberteilgitters I kommt, so befinden sich 5 gleiche Ionen in unmittelbarer Nachbarschaft, wie auch aus der Zusammenstellung im Abschnitt a) hervorgeht. (Zwischengitterplatz und Leerstelle im Gitter, die zusammen eine FRENKEL-Fehlstelle ausmachen, sind dann nicht unabhängig voneinander.) Summiert man die Kraftwirkungen der nächsten und übernächsten Silberionen auf, so stellt man fest, daß man die Kräfte zwischen dem Silberion auf Lückenplatz und seinen gleichen Nachbarn in guter Näherung durch die im B 1-Typ vorliegende Umgebung gleicher Nachbarn ersetzen kann. Die Fehlordnungsenergie ist dann näherungsweise gegeben durch die Differenz der Gitterenergien für den B 4- und den B 1-Typ

$$E_f^0 \approx -(\Phi_{(B1)} - \Phi_{(B4)}) \,. \tag{5}$$

Die Auswertung dieser Gleichung wollen wir schrittweise vornehmen:

1. Es sei vorausgesetzt, daß sich die Bindungsverhältnisse nicht ändern und daß im β-AgJ nur Ionenbindung vorliegt.

a) In erster Näherung erhält man aus der Differenz der elektrostatischen Anteile der Gitterenergien $E_f^0 = 15{,}8$ kcal/Mol. Dieser Wert stimmt zwar mit dem Wert $E_f^0 \approx 16$ kcal/Mol, der aus den Messungen der spezifischen Wärme gewonnen wurde, gut überein; die Übereinstimmung ist jedoch nur zufälliger Natur, da die Vernachlässigungen noch zu groß sind.

b) Berücksichtigt man außerdem das Abstoßungspotential durch einen Potenzansatz nach M. BORN und A. LANDÉ[10], so erhält man $E_f^0 \approx 6$ kcal/Mol.

c) M. BORN und J. E. MAYER[11] und J. E. MAYER und L. HELMHOLTZ[12] haben die Berechnungen der Gitterenergie verfeinert. Ins-

[10] M. BORN und A. LANDÉ, Verh. dtsch. physik. Ges. **20** (1918) 210.
[11] M. BORN und J. E. MAYER, Z. Physik **75** (1932) 1.
[12] J. E. MAYER und L. HELMHOLTZ, Z. Physik **75** (1932) 19.

besondere sind anschließend die Gitterenergien der Silberhalogenide von J. E. MAYER[5] und von M. L. HUGGINS[6] gerechnet worden. J. E. MAYER errechnete für den hypothetischen B 1-Typ des Silberjodids unter Normalbedingungen eine um etwa 6 kcal/Mol höhere Gitterenergie als für den B 4-Typ und M. L. HUGGINS erhielt sogar eine um 12 bis 14 kcal/Mol höhere Gitterenergie. (Der B 1-Typ sollte also der stabilere sein, falls nur Ionenkräfte wirksam sind.) Für die Fehlordnungsenergie erhielte man dementsprechend $E_f^0 = -6$ bzw. -12 bis -14 kcal/Mol.

Man sieht, daß die Werte für die Fehlordnungsenergie um so unbrauchbarer werden, je mehr die Rechnung verfeinert wird.

Läßt man die obige Voraussetzung fallen, daß nur Ionenbindung im β-AgJ vorliegt, und nimmt man einen gewissen Anteil an homöopolarer Bindung an (nach J. E. MAYER etwa 10%), der sich beim Übergang der Silberionen auf Lückenplätze nicht ändert, so erhält man das gleiche Bild.

2. Setzt man nun aber für die Gitterenergie des B 4-Types den aus einem BORN-HABERschen Kreisprozeß ermittelten Wert 208 bzw. 210 kcal/Mol[6] und für die Gitterenergie des B 1-Typs den unter Annahme reiner Ionenbindung gerechneten Wert 192 bis 193 kcal/Mol[6], so erhält man auf Grund von Gl. (5) $E_f^0 \approx 15$ bis 18 kcal/Mol. Aus den Messungen der spezifischen Wärme folgte $E_f^0 \approx 16$ kcal/Mol. Man kommt also auf Grund des Fehlordnungstyps II zu einem brauchbaren Wert für die Fehlordnungsenergie, wenn man annimmt, daß der homöopolare Bindungsanteil zwischen Silberionen und Jodionen im β-AgJ verschwindet, sobald die Silberionen auf Lückenplätze gehen.

Auch die Betrachtung der Bindungsverhältnisse zeigt also, wie der Zustand der thermischen Fehlordnung im β-AgJ als ein Übergang in Richtung auf das α-AgJ aufgefaßt werden kann.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die unter dem Gesichtspunkt der FRENKELschen Fehlordnung auf Zwischengitterplätzen erfolgte Gegenüberstellung der β-AgJ und der γ-AgJ-Modifikation *allgemeine* Bedeutung haben dürfte. Der B 4- und der B 3-Typ (Wurtzit- und Blendestruktur) sind sich energetisch außerordentlich ähnlich. Beide Typen treten bei vielen AB-Verbindungen auf und man kann je nach den Bedingungen entweder den B 3- oder den B 4-Typ erhalten. Die sog. chemische Fehlordnung spielt dabei eine große Rolle: Hat man Mehrkomponentensysteme und zusätzliche Kationen auf Zwischengitterplätzen, so sollte nach den vorausgehenden Überlegungen der B 3-Typ

bevorzugt auftreten. Beim Zinksulfid beispielsweise ist diese Regel offenbar bestätigt[13].

Herrn Prof. Dr. H. W. Kohlschütter danke ich für die bereitwillige Unterstützung der Arbeit. Außerdem danke ich den Herren Professoren Dr. W. Jost und Dr. H. Witte für wertvolle Diskussionen.

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

[13] Vgl. z. B. P. W. Schenk und M. E. Schenk, Z. anorg. Chem. **255** (1947) 45.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 228—238 (1956)

Über das Gleichgewicht der Titannitrid-Bildung und die Entropie des Titantetrachlorids

Von

A. MÜNSTER, G. RINCK und W. RUPPERT

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 25. 6. 1956)

In einer früheren Arbeit[1] haben wir über Bildung und Eigenschaften von Oberflächenschichten aus Titannitrid berichtet. Im Hinblick auf die damals noch bestehende Unsicherheit in den thermodynamischen Daten, vor allem des Titantetrachlorids[2], erschien eine direkte Messung des Gleichgewichtes

$$TiCl_4 + 2H_2 + \frac{1}{2}N_2 \leftrightharpoons TiN + 4HCl \qquad \text{(I)}$$

wünschenswert, über deren Ergebnis wir im Folgenden berichten.

Die Normalenthalpie des Titantetrachlorids ist in der Zwischenzeit von verschiedenen Autoren[3–7] bestimmt worden und kann mit einer für die meisten Zwecke ausreichenden Genauigkeit als gesichert gelten. Dagegen zeigen aus neueren Messungen[7,8] berechnete Werte der Normalentropie eine auffallende Diskrepanz. Wir haben daher unsere Messungen zu einer Berechnung dieser Größe benutzt.

---

[1] A. MÜNSTER und W. RUPPERT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 564.

[2] A. MÜNSTER und W. RUPPERT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 558.

[3] D. ALTMAN et al., Rep. Nr. 20-88 Jet Propulsion Lab. Calif. Inst. Technol. 1954.

[4] G. B. SKINNER und R. A. RUEHRWEIN, J. physic. Chem. **59** (1955) 113.

[5] P. GROSS, C. HAYMAN und D. L. LEVI, Trans. Faraday Soc. **51** (1955) 626.

[6] W. H. JOHNSON, R. A. NELSON und E. J. PROSEN, N. B. S. Report No. 3663 (1955).

[7] M. FARBER und A. J. DARNELL, J. chem. Physics **23** (1955) 1460.

[8] N. J. HAWKINS und D. R. CARPENTER, J. chem. Physics **23** (1955) 1700.

1. Stoffe und Meßmethoden

Stickstoff und Wasserstoff wurden in der Qualitätsbezeichnung „rein" von der Firma Farbwerke Höchst A. G. bezogen. Beide Gase enthielten nur sehr geringe Mengen Sauerstoff, dagegen einen merklichen Gehalt an Wasserdampf. Sie wurden in der üblichen Weise nachgereinigt. Der Chlorwasserstoff stammte von der Badischen Anilin- und Sodafabrik A. G. Er enthielt nach Angabe der Lieferfirma keinen Sauerstoff und nur sehr geringe Mengen Wasserdampf und Stickstoff. Nach Trocknung mit Schwefelsäure war kein störender Wasserdampfgehalt mehr festzustellen. Die Prüfung der Gase auf Sauerstoff und Wasserdampf erfolgt durch Überleiten bei 1000 °C über TiN; die Bildung der roten und blauen Oxyde des Titans ermöglicht den Nachweis äußerst geringer Mengen[1]. Das Titantretachlorid wurde von der Firma Riedel de Haën bezogen. Es wurde zunächst zweimal über Kupferspänen gekocht und dann in einer 60 cm langen Raschigkolonne destilliert. Die für die Messungen verwendete Hauptfraktion war eine wasserklare Flüssigkeit vom Siedepunkt 137 °C, in der weder Eisen noch Silizium nachzuweisen waren. Als Bodenkörper wurde gepulvertes Titannitrid verwendet, das aus Titanschwamm der Firma Titangesellschaft Leverkusen hergestellt war. Derselbe wurde zunächst 14 Stunden unter strömendem Ammoniak bei 1100 °C geglüht. Die röntgenographische Untersuchung[9] zeigte jedoch, daß das Produkt erst die Zusammensetzung $TiN_{0,7}$ erreicht hatte. Eine mehrtägige Nachbehandlung bei 1100 °C mit Stickstoff, dem etwas Chlorwasserstoff zugesetzt war, führte dann zu einem Produkt mit der Gitterkonstanten des stöchiometrischen TiN.

Die Messung des Gleichgewichtes der Reaktion (1) wurde in der Weise durchgeführt, daß die Reaktionsgase über den auf die Reaktionstemperatur erhitzten Bodenkörper geleitet, dann abgeschreckt und analysiert wurden. Das Schema der verwendeten Apparatur zeigt Abb. 1.

In einem Widerstandsofen befindet sich das Reaktionsrohr aus Rotosil, das zum Temperaturausgleich von einem Eisenmantel umgeben ist und an den Enden scharf gekühlt wird. Als Material für die Verbindungen zwischen Glasleitungen und Reaktionsrohr wurde Igelit benutzt, das bei Raumtemperatur von $TiCl_4$ nicht angegriffen wird. Die Länge der Reaktionszone, in der das TiN in Porzellanschiffchen untergebracht war, betrug 50 cm, um eine sichere Gleich-

[9] A. Münster und K. Sagel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 571.

gewichtseinstellung zu gewährleisten. Bei der Konstruktion des Kühlfingers, der in Abb. 1 noch einmal in vergrößertem Maßstab dargestellt ist, wurde besonders auf die quantitative Erfassung dort abgeschiedener fester Reaktionsprodukte Rücksicht genommen. Die Temperatur der Reaktionszone wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen.

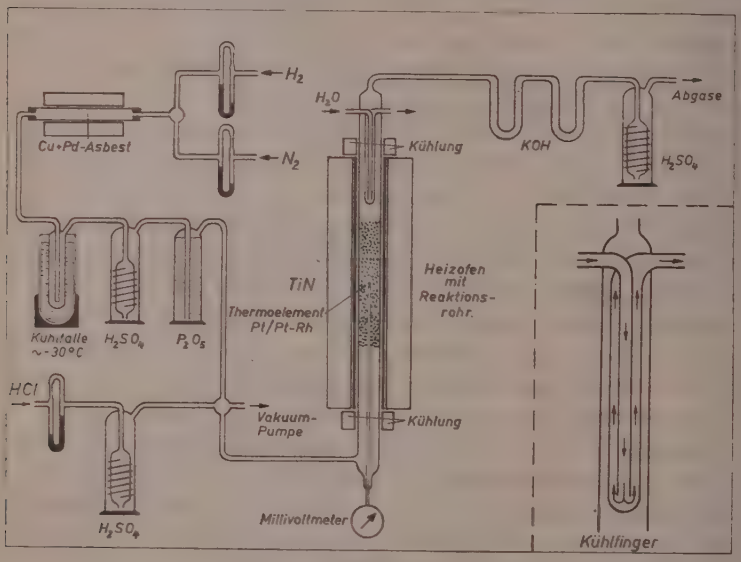


Abb. 1

Für die Durchführung der Messung waren die folgenden Gesichtspunkte wesentlich. Aus den früher[1] mitgeteilten Versuchen ergibt sich, daß man mindestens unterhalb 700 °C mit dem Auftreten von stabilen Zwischenprodukten bzw. Nebenreaktionen zu rechnen hat. Anderseits können oberhalb 1000 °C die Reaktionen des Quarzrohres mit den auftretenden Gasen nicht mehr vernachlässigt werden. Es kommt hier zunächst die Reaktion

$$SiO_2 + H_2 \leftrightharpoons SiO + H_2O \qquad \text{(II)}$$

in Betracht. Bezeichnen wir mit G° die molare freie Energie nach Gibbs und mit ΔG° die gesamte Änderung dieser Größe bei einem der Formel

entsprechenden Umsatz, so gilt für die Reaktion (II)[10]

$$\Delta G^\circ = 103\,700 - 33{,}7\,T, \tag{1}$$

wo T die absolute Temperatur bezeichnet und als Einheit die Kalorie verwendet ist. Für 1000 °C und einen H_2-Partialdruck von 1 atm ergibt sich daraus ein Partialdruck des SiO in der Größenordnung von 10^{-5} atm, während bei unseren Messungen die Partialdrucke des $TiCl_4$ von der Größenordnung $10^{-4} - 10^{-3}$ atm sind. Weiter ist die Reaktion

$$SiO_2 + 4HCl \leftrightharpoons SiCl_4 + 2H_2O \tag{III}$$

zu berücksichtigen. Es ergibt sich dafür [Normalenthalpie nach Rossini[11], Normalentropie und Hochtemperaturdaten nach Kelley[12, 13]]

$$\Delta G^\circ = 32\,000 + 20\,T. \tag{2}$$

Für 1227 °C und einen HCl-Partialdruck von 1 atm erhält man daraus als Partialdruck des $SiCl_4$ ca. 10^{-3} atm, was im Rahmen der gewählten Meßmethode völlig untragbar ist. Für die Untersuchung des Gleichgewichtes (I) kam daher nur ein Temperaturintervall von maximal 300 °C in Betracht. Da die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes nicht sehr ausgeprägt ist[2], erschien eine Untersuchung derselben mit Rücksicht auf die zu erwartende Meßgenauigkeit wenig sinnvoll; wir haben uns daher auf die Messung des Gleichgewichtes bei 950 °C beschränkt.

Die Reaktionsgleichung (I) enthält vier gasförmige Komponenten. Um die Verhältnisse zu vereinfachen, wurden die Bedingungen so gewählt, daß die Änderung der Partialdrucke von H_2 und N_2 während des Umsatzes zu vernachlässigen war. Ferner war es notwendig, den Partialdruck des $TiCl_4$ stets unter $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ atm zu halten, um ein Auskondensieren in den kälteren Teilen der Apparatur zu verhindern. Unter diesen Umständen waren durch Einleiten von $N_2 + H_2 + TiCl_4$ in den Reaktionsraum, d. h. mit einer Einstellung des Gleichgewichtes von links, in den Abgasen nur $TiCl_4$-Partialdrucke in der Größenordnung von 10^{-6} atm zu erwarten. Die Rücksicht auf die Möglichkeiten

[10] N. C. Tombs und J. E. Welch, J. Iron Steel Inst. **172** (1) (1952) 69.

[11] F. D. Rossini, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington 1952.

[12] K. K. Kelley, Entropies of Inorganic Substances, Bur. of Mines Bull. **477** (1952).

[13] K. K. Kelley, High Temperature Heat Content, Heat Capacity and Entropy Data, Bur. of Mines Bull. **476** (1949).

der Analyse erforderte hier sehr lange Versuchszeiten (mindestens 50 Std.). Wir haben daher diese Methode nach einigen Versuchen aufgegeben und für die eigentlichen Messungen die Einstellung des Gleichgewichtes von rechts benutzt. Schließlich mußte berücksichtigt werden, daß im Reaktionsraum geringe Mengen Ammoniak gebildet werden. Dieses bildet beim Abkühlen mit dem Titantetrachlorid Additionsverbindungen vom Typ $TiCl_4 \cdot 6NH_3$, die sich in fester Form am Kühlfinger abscheiden. Um dieselben quantitativ zu erfassen, wurde der Kühlfinger mit einem 5 cm längeren Mantel umgeben (Abb. 1).

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Die evakuierte Apparatur wurde über Nacht mit einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1:1 gespült und dann langsam auf 950 °C geheizt. Nach Temperaturausgleich wurde eine gemessene Zeit dem Gasstrom Chlorwasserstoff zugeschaltet. Nach Abschalten des Chlorwasserstoffstromes wurde der Reaktionsraum noch zwei Stunden mit dem Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch gespült. Die Strömungsgeschwindigkeiten von Stickstoff und Wasserstoff wurden mit Hilfe von geeichten Kapillar-Strömungsmessern bestimmt. Sie betrugen bei den meisten Versuchen 1 l/h. Eine Erhöhung auf den doppelten Wert bei beiden Gasen ergab keinen meßbaren Einfluß auf die Gleichgewichtskonstante. Der Druck innerhalb der Apparatur konnte mit dem Atmosphärendruck identifiziert werden, da die Abweichungen (Sperrflüssigkeit, Strömung) vernachlässigbar waren. Die abgeschreckten Reaktionsgase wurden durch mit Ätzkali gefüllte Absorptionsröhrchen geleitet. In dem aus den Absorptionsröhrchen austretenden Gas waren $TiCl_4$ und HCl nicht mehr nachweisbar. Durch röntgenographische Untersuchung wurde festgestellt, daß der Bodenkörper sich bei der Reaktion nicht verändert hatte.

Zur Bestimmung von $TiCl_4$ und HCl[14] wurde die Füllung der Absorptionsröhrchen sowie die am Kühlfinger abgeschiedene Substanz in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und gegebenenfalls aufgekocht, um ausgeflocktes Titandioxydhydrat wieder in Lösung zu bringen. Das Titan wurde als Peroxytitanylsulfat colorimetrisch bestimmt, das Chlor gravimetrisch als Silberchlorid. Da die Partialdrucke von HCl und $TiCl_4$ sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden, ist der größere relative Fehler der Ti-Bestimmung praktisch bedeutungslos für die Berechnung des HCl-Partialdruckes.

[14] Für die Durchführung der Titanbestimmungen haben wir Herrn Dr. Kraft zu danken.

2. Auswertung und Ergebnisse

Die nach 1. erhaltenen Meßdaten liefern neben dem Gesamtdruck die in der Versuchszeit aus der Apparatur ausgetretenen Mengen Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Titan. Unter der Voraussetzung, daß alles Titan in der Gasphase des Reaktionsraumes als $TiCl_4$ vorliegt, ließen sich daraus die Gleichgewichtspartialdrucke der Reaktion (I) berechnen. Tatsächlich ist aber die genannte Voraussetzung nicht erfüllt; unter den Versuchsbedingungen bilden sich auch $TiCl_3$ und $TiCl_2$ in einer Menge, die zwar gering, aber doch nicht mehr zu vernachlässigen ist. Da eine direkte Bestimmung der niederen Titanhalogenide sich als undurchführbar erwies, haben wir unter Benutzung von thermodynamischen Daten[15] eine entsprechende rechnerische Korrektur an unseren Ergebnissen angebracht. Dazu wurden die Meßdaten zunächst unter der Annahme, daß nur $TiCl_4$ vorliegt, ausgewertet (nullte Näherung). Die auf diese Weise berechneten Partialdrucke sind mit den übrigen experimentellen Daten in Tab. 1 aufgeführt.

Aus diesen Partialdrucken und den berechneten Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen

$$TiCl_3\,(\text{Gas}) + \tfrac{3}{2}\,H_2\,(\text{Gas}) + \tfrac{1}{2}\,N_2\,(\text{Gas}) \leftrightharpoons TiN\,(\text{fest}) + 3HCl\,(\text{Gas}) \quad \text{(IV)}$$

$$TiCl_2\,(\text{Gas}) + H_2\,(\text{Gas}) + \tfrac{1}{2}\,N_2\,(\text{Gas}) \leftrightharpoons TiN\,(\text{fest}) + 2HCl\,(\text{Gas}) \quad \text{(V)}$$

wurden die Partialdrucke von $TiCl_3$ und $TiCl_2$ berechnet. Mit diesen

Tabelle 1. *Messung des Gleichgewichtes der TiN-Bildung. Partialdrucke in nullter Näherung*

Versuch	Strömungsgeschwindigkeit in cm³/h			Zeit in h	Partialdrucke in atm (nullte Näherung)			
	H_2	N_2	HCl		H_2	N_2	HCl (wenn nur $TiCl_4$)	($TiCl_4 + TiCl_3 + TiCl_2$)
1	1000	1000	~ 500	5½	0,385	0,385	0,209	$4{,}45 \cdot 10^{-4}$
2	1000	1000	~ 500	7⅓	0,396	0,396	0,207	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$
3	1000	1000	~ 650	5	0,374	0,374	0,251	$19{,}45 \cdot 10^{-4}$
4	1000	1000	~ 800	6	0,356	0,356	0,286	$19 \cdot 10^{-4}$
5	2000	2000	~1200	5	0,382	0,382	0,233	$10{,}73 \cdot 10^{-4}$
6	1600	2000	~1200	3	0,338	0.423	0,239	$10{,}55 \cdot 10^{-4}$
7	1000	1000	~ 750	35	0,361	0,361	0,277	$21{,}13 \cdot 10^{-4}$
8	1000	1000	~ 750	35	0,361	0,361	0,274	$29{,}90 \cdot 10^{-4}$

[15] Die benutzten Daten finden sich in Tab. 4.

Werten wurden korrigierte Partialdrucke für H_2, N_2, HCl und $TiCl_4$ ermittelt (erste Näherung). Die Wiederholung des Verfahrens ergab nur noch unbedeutende Änderungen dieser Werte. Die Rechnung wurde daher mit der zweiten Näherung abgebrochen; die entsprechenden Daten, die in Tab. 2 zusammengestellt sind, wurden als Grundlage der weiteren Auswertung benutzt.

Tabelle 2. *Partialdrucke in zweiter Näherung*

Versuch	Partialdrucke in *atm* (zweite Näherung)					
	$TiCl_3$	$TiCl_2$	$TiCl_4$	HCl	H_2	N_2
1	$3{,}83 \cdot 10^{-5}$	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	$4{,}06 \cdot 10^{-4}$	0,209	0,386	0,385
2	$3{,}51 \cdot 10^{-5}$	$4{,}7 \cdot 10^{-7}$	$7{,}74 \cdot 10^{-4}$	0,207	0,398	0,397
3	$6{,}94 \cdot 10^{-5}$	$7{,}5 \cdot 10^{-7}$	$18{,}75 \cdot 10^{-4}$	0,251	0,378	0,375
4	$1{,}13 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$17{,}9 \cdot 10^{-4}$	0,286	0,360	0,357
5	$5{,}37 \cdot 10^{-5}$	$6{,}3 \cdot 10^{-7}$	$10{,}19 \cdot 10^{-4}$	0,233	0,384	0,383
6	$6{,}62 \cdot 10^{-5}$	$7{,}1 \cdot 10^{-7}$	$9{,}88 \cdot 10^{-4}$	0,239	0,340	0,423
7	$9{,}97 \cdot 10^{-5}$	$9{,}6 \cdot 10^{-7}$	$20{,}12 \cdot 10^{-4}$	0,277	0,365	0,362
8	$9{,}64 \cdot 10^{-5}$	$9{,}4 \cdot 10^{-7}$	$28{,}93 \cdot 10^{-4}$	0,274	0.367	0,363

Unter der (im Hinblick auf die Meßgenauigkeit mit hinreichender Annäherung erfüllten) Voraussetzung des idealen Gaszustandes lassen sich aus den Zahlen der Tab. 2 die entsprechenden Werte für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion I berechnen, die in Tab. 3 aufgeführt sind. Diese Tabelle enthält auch die Fehlergrößen Δ und Δ^2.

Als Mittelwert, den wir für die weitere Rechnung benutzen, ergibt sich aus Tab. 3

$$\frac{p_{HCl}^4}{p_{TiCl_4}\, p_{H_2}^2\, p_{N_2}^{1/2}} = K_p = 35{,}4 \pm 3{,}9\ \mathrm{atm}^{1/2}. \tag{3}$$

Tabelle 3. *Gleichgewichtskonstanten der Reaktion*
$TiCl_4 + 2H_2 + {}^1/_2 N_2 \rightleftharpoons TiN + 4HCl$

Versuch	K_p in $\mathrm{atm}^{1/2}$	Δ	Δ^2
1	50,8	+15,45	238,70
2	23,8	—11,55	133,40
3	24,2	—11,15	124,32
4	48,0	+12,65	160,02
5	31,7	— 3,65	13,32
6	43,9	+ 8,55	73,10
7	36,3	+ 0,95	0,90
8	24,1	—11,25	126,56

3. Die Entropie des Titantetrachlorids

Die Entropie des Titantetrachlorids ist von verschiedenen Autoren aus spektroskopischen Daten berechnet worden. HAWKINS und CARPENTER[8] erhalten für die Normalentropie ($P = 1$ atm, $T = 298{,}16$ °K

$$S^\circ_{298} = 84{,}134 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \tag{4}$$

was gut mit dem älteren Wert von KELLEY[12] übereinstimmt. Alle diese Rechnungen benutzen die Verteilungsfunktionen des starren Rotators und des harmonischen Oszillators. Kürzlich haben FARBER und DARNELL[7] das Gleichgewicht

$$TiO_2 \text{ (Rutil)} + 4\,HCl \text{ (Gas)} \rightleftharpoons TiCl_4 \text{ (Gas)} + 2\,H_2O \text{ (Gas)} \tag{VI}$$

zwischen 800 °C und 1400 °K gemessen und aus den Ergebnissen Enthalpie und Entropie des Titantetrachlorids berechnet. Die mit Hilfe einer von KELLEY[13] angegebenen Formel für die spezifische Wärme aus dem Hochtemperaturwert berechnete Normalenthalpie ist

$$H^\circ_{298} = -181{,}9 \pm 0{,}5 \text{ Kcal mol}^{-1}, \tag{5}$$

wobei die Umwandlungswärme des Rutils berücksichtigt ist. Dieser Wert ist in befriedigender Übereinstimmung mit den Ergebnissen der übrigen neueren Bestimmungen. Aus der gefundenen Reaktionsentropie von $-12{,}3$ cal/grad berechnen FARBER und DARNELL für die Entropie des gasförmigen Titantetrachlorids bei 1100 °K

$$S^\circ_{1100} = 124 \text{ cal/grad mol}. \tag{6}$$

Mit Hilfe der oben erwähnten KELLEYschen Formel für die spezifische Wärme erhält man daraus für die Normalentropie des gasförmigen Titantetrachlorids

$$S^\circ_{298} = 91{,}8 \text{ cal/grad mol}. \tag{7}$$

Die Differenz von fast 8 Entropie-Einheiten gegenüber dem Wert der Gl. (4) liegt zweifellos außerhalb der normalen Meßfehler, die naturgemäß bei Gleichgewichtsmessungen wesentlich größer sind als bei der spektroskopischen Bestimmung. FARBER und DARNELL[7] erklären die Abweichung damit, daß bei der Auswertung der spektroskopischen Daten die sogenannten Hochtemperaturkorrekturen (Anharmonizität der Schwingungen usw.) nicht berücksichtigt werden. Da bei den spektroskopischen Meßtemperaturen (maximal 398 °K) diese Korrekturen mit Sicherheit zu vernachlässigen sind, würde die Auffassung von

FARBER und DARNELL bedeuten, daß die KELLEYsche Formel für die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen nicht korrekt ist. Wir halten dies jedoch aus folgenden Gründen für sehr unwahrscheinlich. Zunächst ist $TiCl_4$, wie sich schon aus der Bildungswärme ergibt, ein thermisch außerordentlich stabiles Molekül. Die Hochtemperaturkorrekturen können aber erst eine Rolle spielen, wenn die höheren Schwingungs- und Rotationszustände in stärkerem Ausmaß besetzt sind. Für N_2O beträgt beispielsweise nach einer Rechnung von KASSEL[16] der Beitrag der Anharmonizitätskorrektur zu C_p bei 1400° C wenig mehr als 3%. Die Entropie ist allgemein in bezug auf die genaue Form der Verteilungsfunktion der Schwingungen noch wesentlich unempfindlicher[17]. GORDON[18] gibt, ebenfalls für N_2O, den Beitrag der Anharmonizitätskorrektur zur Gesamtentropie bei 1000 °K zu 0,18% an. Schließlich würde eine Änderung der KELLEYschen Formel sich auch auf die Berechnung der Normalenthalpie auswirken und hier die Übereinstimmung mit den direkt bestimmten Werten zerstören.

Wir haben nun aus der gemessenen Gleichgewichtskonstanten (3) und der berechneten Reaktionswärme zunächst die Reaktionsentropie bei der Meßtemperatur berechnet, für die sich

$$\Delta S^\circ_{1223} = 14{,}9 \pm 0{,}4 \text{ cal/grad} \tag{8}$$

ergibt. Mit Hilfe der KELLEYschen Formeln[13] wurde daraus die Reaktionsentropie bei 298,16 °K

$$\Delta S^\circ_{298} = 18{,}4 \pm 0{,}4 \text{ cal/grad} \tag{9}$$

und weiter mit Hilfe der bekannten Normalentropien[12] der übrigen Reaktionsteilnehmer die Normalentropie des gasförmigen Titantetrachlorids berechnet. Die für diese Rechnungen benutzten Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Das Resultat ist

$$S^\circ_{298} = 82{,}1 \pm 0{,}5 \text{ cal/grad mol}. \tag{10}$$

Wir glauben, daß damit die Auffassung, der von FARBER und DARNELL gefundene Entropiewert ließe sich durch eine Modifikation der Hochtemperaturformel für die spezifische Wärme rechtfertigen,

[16] L. S. KASSEL, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1838.

[17] H. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New York 1951.

[18] A. R. GORDON, J. chem. Physics **3** (1935) 259.

Tabelle 4. *Thermodynamische Daten*

Stoff	$H^\circ_{298,16}$ Kcal/mol	Literatur	$S^\circ_{298,16}$ cal/mol grad	Literatur	$C_p = a + bT - cT^{-2}$	Literatur
$TiCl_4$ (Gas)	$-180{,}3 \pm 0{,}3$	19			$C_p = 25{,}45 + 0{,}24 \cdot 10^{-3}\,T - 2{,}36 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ ($\pm$ 0,5%, 298-2000° K)	13
$TiCl_3$ (Gas)	$-141{,}0 \pm 1{,}0$	20	$61{,}0 \pm 1{,}3$	20	$C_p = 19{,}68 + 0{,}14 \cdot 10^{-3}\,T - 2{,}18 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ ($\pm$ 1%, 298-2000° K)	22
$TiCl_2$ (Gas)	$-68{,}7 \pm 1{,}5$	3	$63{,}6 \pm 1{,}5$	3	$C_p = 13{,}73 + 0{,}10 \cdot 10^{-3}\,T - 1{,}31 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ ($\pm$ 1%, 298-2000° K)	22
TiN (fest)	$-80{,}47 \pm 0{,}27$	21	$7{,}24 \pm 0{,}04$	12	$C_p = 11{,}91 + 0{,}94 \cdot 10^{-3}\,T - 2{,}96 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ ($\pm$ 0,5%, 298-1800° K)	13
H_2 (Gas)	—		$31{,}22 \pm 0{,}01$	12	$C_p = 6{,}52 + 0{,}78 \cdot 10^{-3}\,T - 0{,}12 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ ($\pm$ 0,5%, 298-3000° K)	13
N_2 (Gas)	—		$45{,}77 \pm 0{,}01$	12	$C_p = 6{,}66 - 1{,}02 \cdot 10^{-3}T$ ($\pm$ 1%, 298-2500° K)	13
HCl (Gas)	$-22{,}063 \pm 0{,}012$	11	$44{,}66 \pm 0{,}05$	12	$C_p = 6{,}34 + 1{,}10 \cdot 10^{-3}T + 0{,}26 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ ($\pm$ 0,5%, 298-2000° K)	13

[19] G. Rinck, Dissertation Frankfurt Main 1956.
(berechnet mit $H^\circ_{298,16}$ für $TiCl_4$ [flüssig] nach P. Gross, C. Hayman und D. L. Levi, Trans. Faraday Soc. **51** [1955] 626 und der Verdampfungswärme von $TiCl_4$ nach Messungen von H. Schäfer und F. Zeppernick, Z. anorg. allg. Chem. **272** [1953] 274).

[20] H. Gossel, Dissertation Frankfurt/Main 1956.

[21] G. L. Humphrey, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 1587.

[22] Aus Angaben in Zitat 3 berechnet.

eindeutig widerlegt ist. Es ist daher anzunehmen, daß die fragliche Diskrepanz auf systematische Fehler der Versuche zurückzuführen ist. Möglicherweise spielt in diesem Zusammenhang die in Abschnitt 1 diskutierte Reaktion (III) eine Rolle. Für die Diskrepanz zwischen den durch die Gl. (4) und (10) gegebenen Werte für die Normalentropie, welche die für den letzteren berechnete Fehlergrenze um 1,5 Entropie-Einheiten überschreitet, kann eine sichere Erklärung noch nicht gegeben werden. Wahrscheinlich hat man anzunehmen, daß die Unsicherheit des aus der Gleichgewichtsmessung erhaltenen Wertes größer ist als sich aus der normalen Fehlerrechnung ergibt.

Herrn Schwedler danken wir für Mitarbeit bei den Messungen, Herrn Dr. H. Gossel für die Überlassung von unveröffentlichten Daten.

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft A.G., Frankfurt/Main

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 239—244 (1956)

Activation Process of Charcoal by Gas

By

KENZI TAMARU

With 5 figures

(Received 27. 6. 56)

The mechanism of the gas activation of charcoal was studied by a wet oxidation method. It was found that the gas activated charcoal was oxidized very rapidly over the first 20∼30% and subsequently much slowly as for the original charcoal. When the former part was removed preferentially by the wet oxidation, the sorptive capacity was markedly decreased. The part of the active carbon which is chiefly responsible for the large sorptive capacity is, therefore, confined to 20∼30% of the sample and may be quantitatively estimated by the fast part of the wet oxidation.

The carbon which was activated by impregnation did not show such behaviour. It is suggested that this impregnated active carbon has a different structure from that of the gas activated carbon, the large surface of the latter is mainly confined to its external part, while in the case of the former it is distributed throughout.

The mechanism of the activation of charcoal by gas was considered from the different oxidation rate of crystallites of different sizes.

It was shown in previous papers[1, 2] that carbon is oxidized to carbon dioxide by a solution of potassium dichromate in phosphoric acid, the rate and the activation energy for the reaction depending upon the type of carbon being oxidized. The activation energy, on the other hand, stayed almost constant throughout the consumption of the sample in each case[2], showing a homogeneous property for the reaction.

As to the rate of the reaction, the carbon blacks or soots are oxidized more rapidly than the charcoal or pitch cokes. Some of these results at 100°C are reproduced in fig. 1, where the fraction of carbon oxidized is plotted against time. These different oxidation rates could be attributed to the different extent of external surface in the solution

[1] H. AKAMATSU, H. TAKAHASHI and K. TAMARU, Bull. Chem. Soc. Japan **24** (1951) 27.

[2] K. TAMARU, Kolloid-Z. **133** (1953) 97.

from the rates and the activation energies of the oxidation. It was assumed that the crystallites of the carbon blacks can be dispersed in the oxidizing solution resulting in a rapid rate of oxidation, but in the charcoals and pitch cokes there are some linkages to bridge the crystallites with each other thereby preventing their disposal in the oxidizing solution, and in the latter case the extent of the external surface can be measured by the oxidation rate.

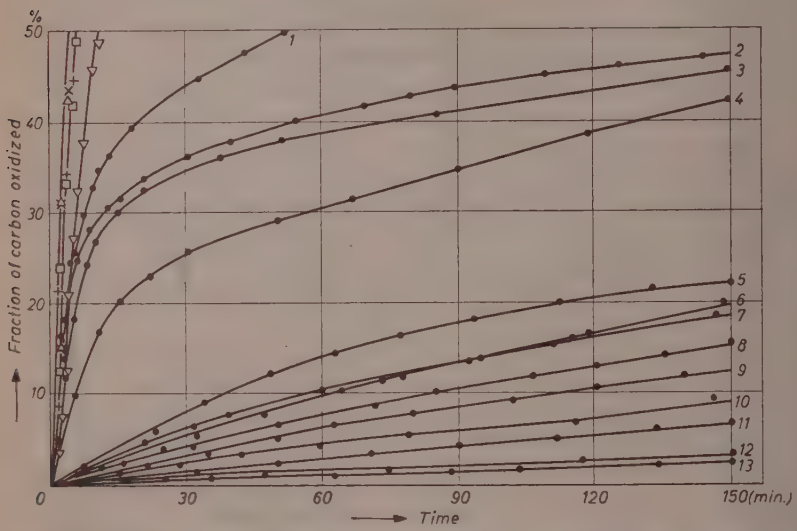


Fig. 1. The rate of oxidation of various types of carbon by the solution of potassium dichromate in phosphoric acid at 100°C. The fraction of carbon oxidized is shown in percentage against the reaction time in minute 1—4; Commercial gas activated carbons (1, Norit; 3, Supra-norit) 8, 11 and 13; Carbons activated by impregnating Na_2SO_4, $ZnCl_2$, and phosphoric acid, respectively. 5 and 7; Chars prepared from filter paper at 390° and 500°, respectively. 6; Great Lake, pitch coke. 9; Wood charcoal. 10; Carbonaceous substance prepared from cane sugar and con. H_2SO_4. 12; Carbosaccharose KAHLBAUM •, ▵, ▾, ▫, + and × ; Commercial carbon blacks and acetylene blacks

This explanation was supported by X-ray studies[1], which showed that the average size of the crystallites of soot carbon changed remarkably during the wet oxidation, indicating that all the crystallites were being equally attacked, being dispersed in the oxidizing solution, while in the case of charcoals or pitch cokes the average size of the crystallites remained almost constant throughout the oxidation.

It has been shown[3] that when carbon blacks were oxidized by air at an extremely slow rate, the average size of the c-dimension of the crystallites or the average height of the piles of planes increased about linearly as the oxidation proceeded, while the a-dimension or the average diameter of the layer remained at first constant, but began to increase after more than half the sample was consumed. This increase was explained by the preferential consumption of the smaller piles of the planes and as a consequence the average values of the dimension increases.

As an oxidation process the mechanism of the activation of charcoal by gas has been studied using the wet oxidation method.

Experimental

The wet oxidation measurements were carried out on various active charcoals. The results at 100° are given in fig. 1, where the oxidation curves of the gas activated samples are distinguishable from the others by their shapes. During the first part of the reaction the gas activated carbons were oxidized at a velocity comparable to that of the carbon blacks, but after 20~30 per cent of the carbon was oxidized, the velocity dropped to the value obtained for the charcoals.

These characteristic curves of the wet oxidation were obtained only for the gas activated carbon and not for the carbons which were activated by impregnating with substances such as zinc chloride or phosphoric acid before charring.

The dependence of the rate of the wet oxidation of the gas activated carbons upon temperature was studied in the same way as shown in a previous paper[2]. The activation energy for the wet oxidation of all the gas activated carbons was 24 kcal/mole throughout the wet oxidation, being independent of the oxidation extent.

A wood charcoal, activated by carbon dioxide at 800°, was examined by the wet oxidation in order to determine how the reactive portion for the wet oxidation is produced during the activation. The results are shown in fig. 2. It is shown in the figure that the reactive portion for the wet oxidation is produced by the activation or the oxidation. The sorptive capacity of the sample in the process of the activation, on the other hand, was measured by determining the amount of benzene adsorbed from a saturated vapor at 30°C. The results are shown in fig. 3, which shows that the sorptive capacity was increased by the activation process.

[3] K. Tamaru, Brennstoff-Chem. **35** (1954) 79.

The sorptive capacity of Supra-norit, a well-known gas activated active carbon, which was wet oxidized to various extents, was measured by the adsorption of benzene and of methylene blue from its acidic aqueous solution. The samples were prepared by controlling the amount of potassium dichromate used in the oxidizing solution and were then washed very carefully with hydrochloric acid and then water using a Soxley extractor.

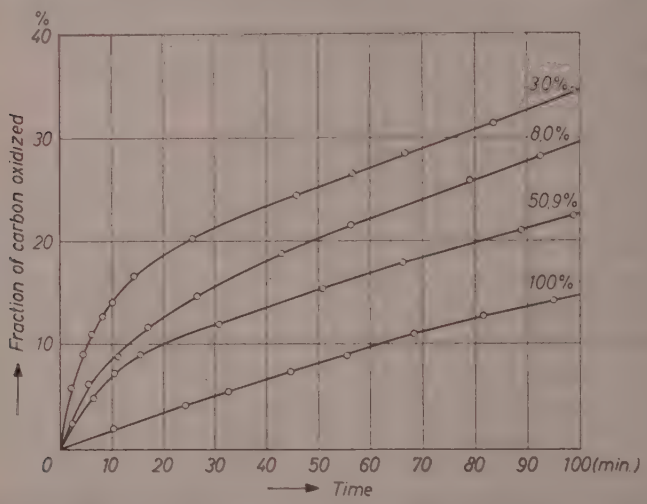


Fig. 2. The rate of the wet oxidation in the process of activation by carbon dioxide. The numerical percentages indicate the fraction of carbon left after the activation.

The adsorption of methylene blue was measured by adding 10.0 *cc.* of a 0.15% solution of methylene blue to 0.089 gr. samples and measuring the concentration of the solution one week later.

The results are given in fig. 4 and 5, where it is seen that for the gas activated carbons, there was a large decrease in the sorptive capacity by the partial wet oxidation. On the other hand, for the carbon activated by impregnation the original sorptive capacity was almost unchanged even about 70% of the sample had been wet oxidized.

Discussion

The wet oxidation of gas activated carbon was initially as rapid as for carbon blacks, slowing down, after 20 ~ 30 per cent oxidation, to show a rate characteristic of the original charcoal. On the other hand, the activation energies for this reaction were the same throughout the

wet oxidation. These facts suggests that the reactive part of the gas activated carbon, which is initially consumed, is not substantially different from the original charcoal, but has a large specific external surface area, and also that the structure of this part is such that it is preferentially destroyed by the wet oxidation.

The sorptive capacity and the surface area of the gas activated carbon decreased as this reactive part was destroyed by the wet oxidation as shown in fig. 4 and 5. This suggests that the reactive part which is preferentially destroyed by the wet oxidation plays an

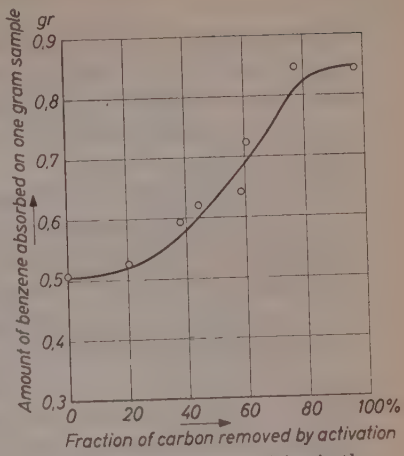


Fig. 3. The sorptive capacities in the process of activation by carbon dioxide. The amount of adsorbed benzene on the sample is taken against the fraction of carbon oxidized by activation

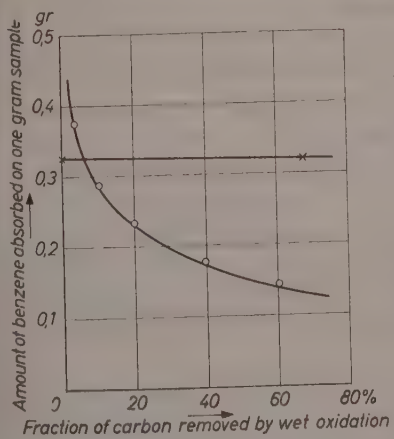


Fig. 4. The sorptive capacities of active carbons in the process of wet oxidation. The amount of adsorbed benzene on one gram sample at 30° is taken against the fraction of the sample removed by the wet oxidation. ○ ; Gas activated carbon. × ; Impregnated active carbon

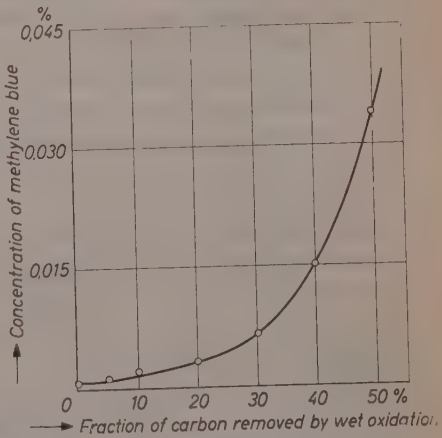


Fig. 5. The adsorptive capacities of gas activated carbon in the process of wet oxidation. The concentration of methylene blue aqueous solution is taken against the fraction of carbon removed by the wet oxidation

important role in the large adsorptive capacity of the active carbon. This portion, which is chiefly responsible for the large sorptive capacity of the active carbon, can be quantitatively estimated as that part of the carbon oxidized rapidly, shown in fig. 1. This is confined to 20 to 30 per cent of each sample.

It was shown that the carbon which was activated by impregnation had a different structure from that of the gas activated carbon, the large surface of the latter is mainly confined to its external part, while in the case of the former it is deeply distributed throughout.

The mechanism of the activation of charcoal by gas to give a large external surface area can be considered from the previous work[3] on the oxidation process of carbon. It is generally admitted that carbon consists of many crystallites of various sizes and in the case of charcoal these crystallites are chemically combined with each other to form a large agglomeration. When carbon is slowly oxidized by air, it was suggested in the previous paper that the smaller piles of the graphitic planes are preferentially consumed. This different oxidation rate of different sizes of the crystallites can result in a porous structure by oxidation, expecially when these crystallites are chemically combined to form a large agglomeration, and the specific surface area is increased by the oxidation.

In the case of carbon blacks all the crystallites with various sizes are equally accessible for oxidation and the average size of the crystallites changes as they are consumed in both types of oxidation. However, the manner in which the average crystallite sizes change with oxidation is different in the two cases. That is, the oxidation by air initially attacks smaller piles of the planes, while the wet oxidation decreases a-dimension, average diameter of the planes, of the crystallites, leaving c-dimension, average height of the piles of planes, untouched. It is probable, therefore, that the porosity produced by dry oxidation is destroyed by the wet oxidation.

The author is indebted to Prof. H. AKAMATSU of Tokyo University and Prof. K. KINOSHITA of Yokohama National University for their helpful suggestions and encouragements. The expense for the experiments has been defrayed by the Scientific Research Expenditure from the Ministry of Education.

Department of Chemical Industry, Yokohama National University
Yokohama, Japan

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 245—258 (1956)

Iron-Catalyzed Oxidation in Hydrocarbons

By

ANDREW GEMANT

With 10 figures

(Received 29. 6. 56)

Abstract

The oxidation of hydrocarbons is known to be promoted by the presence of metals, among which iron and copper are particularly effective. This paper is concerned with the oxidation of certain organic compounds in liquid hydrocarbons in the presence of small amounts of soluble iron compounds as catalysts. It was found that these oxidations are accompanied by appreciable increases in electrical conductivity. The reactions are of a photochemical nature; they take place in the dark, but they are accelerated considerably by light in the visible and the near ultraviolet range. The results help to clarify the role of ionic intermediates in reactions occurring in hydrocarbons.

Introduction

This study is concerned with the iron-catalyzed oxidation of certain organic compounds in hydrocarbon solvents. The compounds in question are hydroxyl derivatives of hydrocarbons, i. e., primary oxidation products known to undergo easily further oxidation.

The primary aim of the study was to obtain information on the chemical nature of ions in hydrocarbons. By using substrates of known composition, it is possible to infer the probable structure of their oxidation products including the ionic species present. Previous studies of the author[1] along these lines revealed certain types of oxidation ions, particularly oxonium ions as cations. In those studies oxidation was carried out mainly by chemical agents, in one instance aided by ultraviolet irradiation.

---

[1] ANDREW GEMANT, J. chem. physics **22** (1954) 1705; J. electrochem. Soc. **102** (1955) 454; Appl. Sci. Research, A **6** (1956) 1.

In the present investigation oxidation was promoted by a metal catalyst; the oxidizing agent was either a peroxide or merely atmospheric oxygen. Iron was used as a catalyst; beside its frequent occurrence and use as a catalytic agent, it exists in compounds that are soluble in hydrocarbons.

The results obtained with two particular iron catalysts indicated their effectiveness in producing oxidation ions, measurable by an increase in electrical conductivity. In addition, it was found that the reactions under question are photochemical reactions. They either do not take place in darkness. or only to a moderate degree; the reaction rate becomes appreciable under illumination.

In the following, after a brief section refering to the technique employed, the experimental results will be presented. Next, some observations and comments relating to the possible photochemical mechanism will follow. Finally, some conclusions will be drawn concerning the possible chemical structure of the ions.

Experimental Technique

For the preparation of the solutions, purest available products were used; some of the crystalline compounds were recrystallized.

Three iron compounds were tried as catalysts. *Ferric chloride* was dissolved in 3-pentanone, then diluted with benzene in a ratio 5:1. The solution had a concentration of 6 millimol/liter. *Ferric valerate* was prepared in the same manner; the concentration was 1.5 millimol/liter. *Iron tetracarbonyl* was dissolved in isooctane, having a concentration of 1.5 millimol/liter. A small amount of these stock solutions were added to the solutions to be oxidized, final iron concentrations are given later.

For purposes of illumination in the majority of experiments either „Daylight" fluorescent lamps or an R. S. Sunlamp was used. The illumination at the location of the sample was measured by means of a Weston illumination meter. In order to obtain certain spectral regions of the Sunlamp, combinations of Corning glass filters were used. Since only visible and near ultraviolet light was utilized, glass containers were used for the solutions to be irradiated.

The electrical conductivity was measured by means of a three-electrode glass-platinum cell, and an a—c bridge permitting the use of frequencies from 50 to 10,000 cps.

Experimental Results

The results obtained with ferric chloride as catalyst are summarized in Fig. 1 to 3. The substrate to be oxidized was tert-butylcatechol which is readily oxidized to the *o*-quinone. Previous studies[2] showed that on oxidation with potassium permanganate or silver oxide the electrical conductivity, due to the formation of ionic species, increases. The solutions contained benzoyl peroxide as an oxidant at a concentration of 5 millimol/liter; the solvent was benzene.

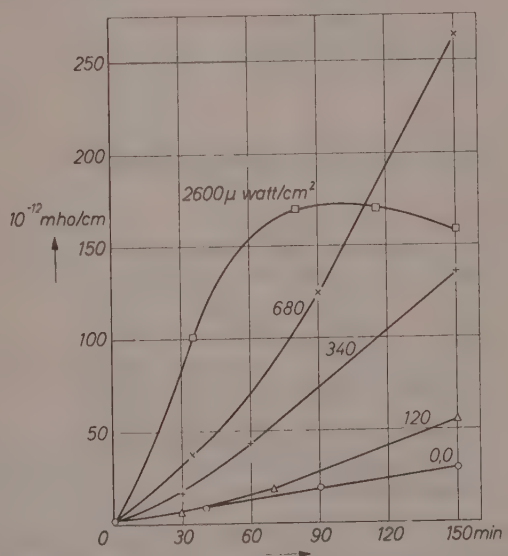


Fig. 1. Electrical conductivity, 10^{-12} mho./cm. *vs* time of irradiation, with varying illumination. Butylcatechol: 1 millimol/liter, benzoyl peroxide: 5 millimol/liter, $FeCl_3$: 24 micromol/liter in benzene

Fig. 1 presents the results obtained with varying illumination, using fluorescent light. The electrical conductivity σ in mho/cm is plotted as a function of time; the parameter of the set of curves is the illumination in microwatt/cm². The conversion factor from foot-candle readings, F, is given by the luminous efficiency[3] (lumens per watt) which varies somewhat with the light source; a representative value

[2] Andrew Gemant, J. electrochem. Soc. **100** (1953) 320.

[3] Illum Eng. Soc: Lighting Handbook, New York 1952, p. 3 -7.

in the visible spectrum is 2.8 mwatt/lumen. Hence, the illumination E is:

$$E = 2.8(F/900) = 3.1\,F \text{ microwatt/cm}^2$$

It may be seen from Fig. 1 that there is a moderate increase in conductivity when the sample is kept in darkness. With increasing illumination the conducticities increase. At the highest illumination used, σ first increases, then decreases; this is in keeping with previous observations that excessive oxidation reduces the ion content, and explainable by the hypothesis that the ionic species are intermediate oxidation forms.

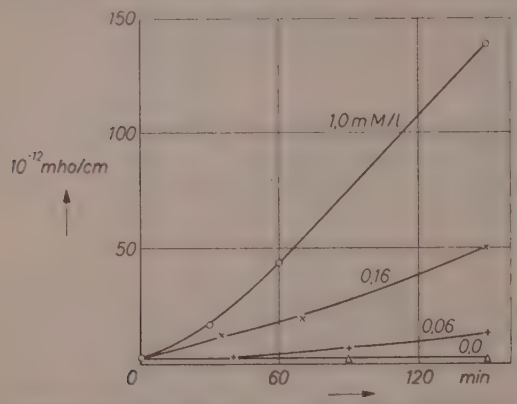


Fig. 2. Electrical conductivity *vs* time of irradiation with varying butylcatechol concentration. Benzoyl peroxide: 5 millimol/liter, $FeCl_3$: 24 micromol/liter in benzene. Illumination: 340 microwatt/cm²

Fig. 2 presents the role of the concentration of the substrate. In the absence of catechol there is no increase in σ, as expected; with increasing concentration the conductivities increase.

Fig. 3 presents the dependence of ion-formation on the catalyst concentration. Without a catalyst no ions are formed, but a very small amount, 1.2 micromol/liter, is sufficient to produce a marked effect.

An analogous series of measurements was carried out with iron tetracarbonyl as catalyst. Ferric chloride contains three valence bonds and is electrolytic by nature, although its degree of dissociation in a hydrocarbon solvent is small. In contrast, iron tetracarbonyl is a non-electrolyte, analogous to ferrous protoporhyrin[4], iron in the center, surrounded by four carbonyl groups by means of four coordination

[4] HENRY GILMAN, Organic Chemistry, Wiley, New York 1945 II p. 1261.

bonds. From its freezing-point depression it appears to form a trimer[5]. It was of interest to ascertain whether two such different iron compounds would catalyze oxidation processes in hydrocarbons in a similar fashion. As Fig. 4 to 6 show, this was the case.

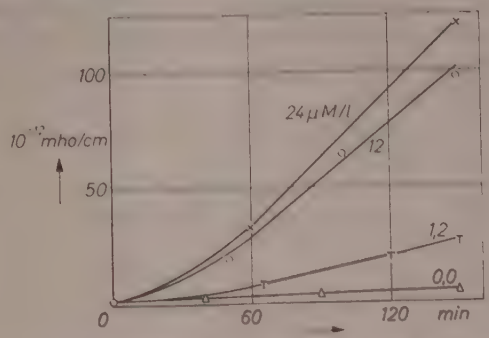


Fig. 3. Electrical conductivity *vs* time of irradiation with varying $FeCl_3$ concentration. Benzoyl peroxide: 5 millimol/liter, butylcatechol: 1 millimol/liter. Illumination: 340 microwatt/cm²

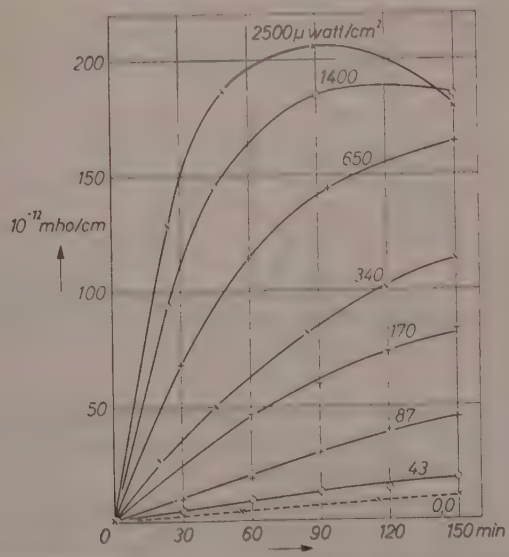


Fig. 4. Conductivity *vs* time of irradiation with varying illumination. Butylcatechol: 1 millimol/liter, benzoyl peroxide: 5 micromol/liter, $Fe(CO)_4$: 160 micromol/liter

[5] J. W. Cable and R. K. Sheline, Chem. Reviews 56 (1956) 1.

Fig. 4 presents the increase of ion formation with increasing illumination. There is a small dark effect (less than with $FeCl_3$); the magnitude of the increase in σ is similar to those shown in Fig. 1; the curves approach a saturation point with time, which was not noticeable in the case of $FeCl_3$. At high illuminations the curve goes through a maximum. Fig. 5 presents the effect of substrate concentration, and Fig. 6 that of catalyst concentration; both have a marked influence, that of the catalyst appears to be linear.

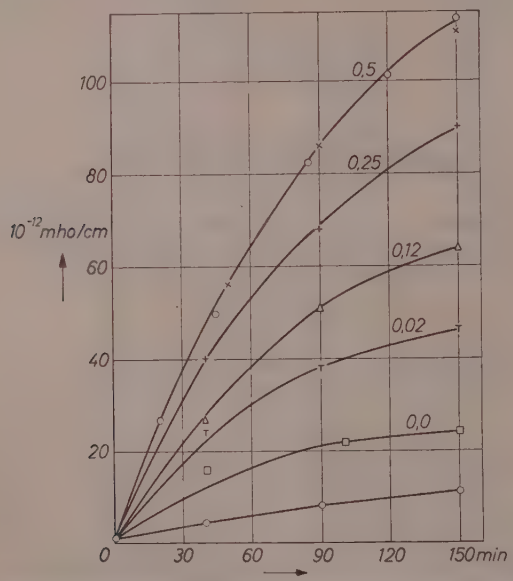


Fig. 5. Conductivity *vs* time of irradiation with varying butylcatechol concentration. Benzoyl peroxide: 5 millimol/liter, $Fe(CO)_4$: 160 micromol/liter; 340 microwatt/cm²

The third of the catalysts tried, namely ferric valerate, is less effective than the other two. In contrast to the others it exhibits a period of induction. Table 1 gives results of a test.

It was observed that mono-hydroxyl derivatives of hydrocarbons also produce oxidation ions. Aliphatic alcohols, such as butanol and octanol, give positive results. Fig. 7 illustrates this for *n*-octanol, with ferric chloride as the catalyst. The lower curve refers to variation of σ with octanol concentration, the upper curve refers to its dependence on

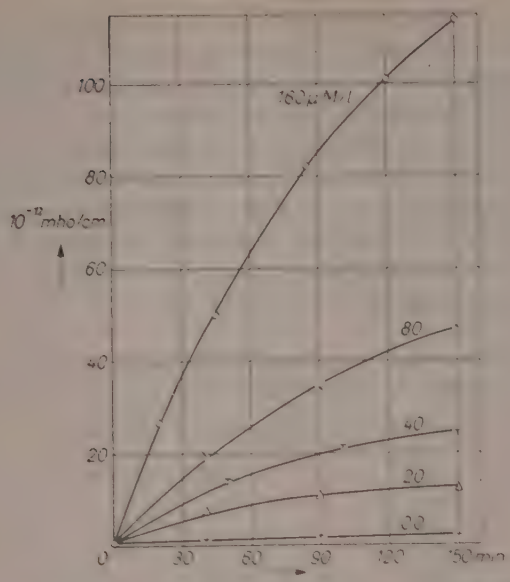


Fig. 6. Conductivity *vs.* time of irradiation with varying $Fe(CO)_4$ concentration Butylcatechol: 1 millimol liter; benzoyl peroxide: 5 millimol liter; **340 microwatt/cm²**

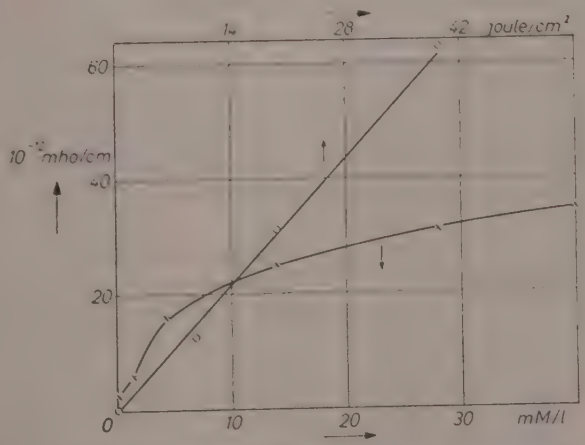


Fig. 7. Increase in conductivity *vs.* substrate concentration (bottom scale) and integral illumination (top scale). Substrate: *n*-octanol; benzoyl peroxide: 5 millimol liter; $FeCl_3$: 48 micromol liter; duration of illumination: 130 min

the time-integral of illumination (joule/cm^2) from a Sunlamp. Since the initial conductivity in these cases is larger than for butylcatechol systems, it was found more logical to plot increases of conductivity instead of absolute values (also in Fig. 8 and 9).

Fig. 8 is an analogous presentation for cholesterol, the hydroxyl derivative of a polycyclic hydrocarbon. Sunlamp was used as a light source.

Aldehydes, another group of easily oxidizable compounds, also show production of oxidation ions when iron catalyst is used. Fig. 9 presents data with heptanal as substrate, iron carbonyl as catalyst, and a Sunlamp as the light source.

Table 1. *Conductivity vs time. Butylcatechol: 3 millimol/liter; benzoyl peroxide: 5 millimol/liter; ferric valerate: 24 micromol/liter. Illumination: 450 microwatt/cm^2*

Time, min	Conductivity, 10^{-12} mho/cm
0	23
60	23
180	20
310	52
360	73
420	87

The Photochemical Process

The conditions of the experiments show that light of wave lenghts within the visible spectrum is photochemically active. By means of the R. S. SUNLAMP, consisting of a mercury arc in series with a tungsten filament, and the use of appropriate filters, it was possible to specify the activity with regard to spectral regions in the visible and near ultraviolet. Table 2 gives these data. By combination of the proper Corning filters the spectral regions given in Column 1 were

Table 2. *Dependence of photochemical activity on spectral region*

Spectral region in mμ	Irradiation, W, joule/cm^2	Heptanal-$Fe(CO)_4$		Butylcatechol-$FeCl_3$	
		$\Delta\sigma$ 10^{-12} mho/cm	$\Delta\sigma/W$	$\Delta\sigma$ 10^{-12} mho/cm	$\Delta\sigma/W$
350—380	1.3	22.5	17	182	130
370—410	0.16	7.3	46	42	260
400—470	0.64	8.8	14	27	42
530—570	0.46	3.5	8	20	44
560—600	0.19	1.2	6	22	110

selected; from their known absorption characteristics, the integral irradiation, W, is given in column 2. Referring to the heptanal-$Fe(CO)_4$ system, column 3 presents the respective increases in conductivity, $\Delta\sigma$, and column 4 the specific activity of the particular spectral region, measured by the ratio $\Delta\sigma/W$. Columns 5 and 6 contain

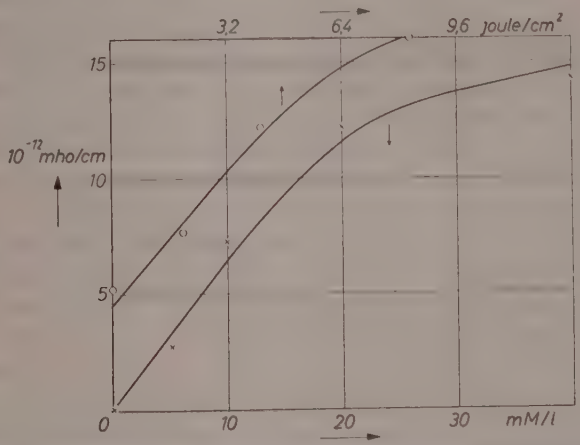


Fig. 8. Increase in conductivity *vs.* substrate concentration and integral illumination. Substrate: cholesterol; benzoyl peroxide: 5 millimol/liter: $FeCl_3$: 48 micromol/liter; illumination: 30 min

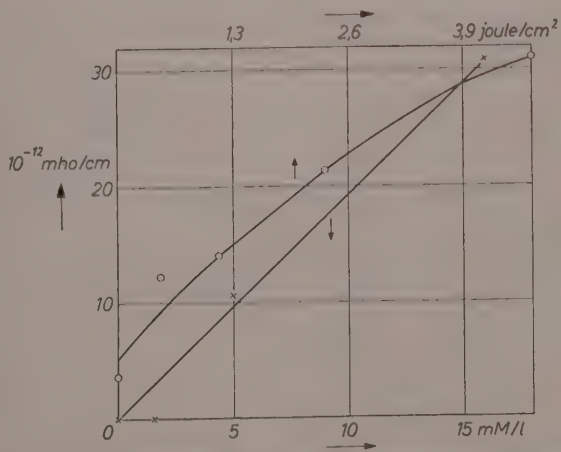


Fig. 9. Increase in conductivity *vs.* substrate concentration and integral illumination. Substrate: heptanal; $Fe(CO)_4$: 80 micromol/liter; illumination: 30 min

analogous data for the butylcatechol-$FeCl_3$ system. In both systems the specific activity appears to have a maximum in the region 370—410 mμ, and the activity extends far into the visible, particularly with $FeCl_3$.

Since neither the substrates employed nor the peroxide exhibit measurable absorption in the visible, whereas the iron catalysts are yellow and red, it may be concluded that it is essentially the catalysts that are photochemically active. This conclusion was further strengthened by experiments comparing the photochemical activities of both catalyst and peroxide alone. This is feasible, since oxidation takes place, if only moderately, in the presence of either of these two components alone. In table 3 each substrate is combined with either peroxide or ferric chloride alone; in the last column the excess of final conductivity in the irradiated sample over that of the dark sample is listed. For all four substrates this excess is markedly greater in the sample with ferric chloride than in the sample with peroxide. Although the peroxide shows some photochemical activity, that of the iron compound is markedly greater.

The role of small amounts of iron compounds as catalysts consists essentially in a transition from ferric ion to ferrous ion whereby the substrate is oxidized. A subsequent step is the reverse transition from ferrous to ferric, thus making possible the oxidation of further molecules of the substrate[6]. This second step is promoted in the presence

Table 3. *Comparison of photochemical activities of catalyst and peroxide*

Substrate	Concentration, mM/l			Irradiation, joule/cm²	Excess of final conductivity over dark sample, 10^{-12} mho/cm
	Benzoyl-peroxide	$FeCl_3$	Substrate		
Butylcatechol . . .	5.0	—	1.0	19	3.1
Butylcatechol . . .	—	0.048	1.0	19	50.7
n-Octanol	5.0	—	28	36	1.7
n-Octanol	—	0.048	28	36	10.6
Cholesterol	5.0	—	20	9.4	0.2
Cholesterol	—	0.048	20	9.4	7.5
Heptanal	5.0	—	5.0	4.7	0.4
Heptanal	—	0.048	5.0	4.7	7.1

[6] J. H. BAXENDALE, Reilly Lectures in Chem. 10 (1955) 19.

of a peroxide, as known from FENTONS reaction, interpreted by HABER and WEISS[7].

Photochemical activation of iron compounds is also known from various processes, mostly aqueous solutions. SCHNEIDER[8] established that exposure to light promotes the transition $Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$. Photoexcitation of Fe^{+++} is assumed by URI[9] to explain the catalytic oxidation of benzoic acid. The catalytic action of the non-ionic carbonyl compounds is probably preceded by a decomposition in the course of which ferric ions may be produced. FREUNDLICH and CUY[10] showed that iron pentacarbonyl becomes reactive when exposed to light. The present observations in hydrocarbons are thus explainable on a similar basis.

A different explanation might be suggested by considering the reaction as a photosensitized reaction. Thus, in EDERS actinometer mercuric chloride oxidizes ammonium oxalate in the presence of traces of a ferric salt. There the ferric salt absorbs the light quanta and transfers them to the substrate which is then raised to an excited state[11]. A similar situation might be considered in the present case, the iron ions transferring energy to the substrate which then becomes reactive. The previous mechanism, according to which ferric ions directly oxidize the substrate, seems more in keeping with the fact that the reaction, although to a moderate extent, occurs also in the dark.

Chemical Structure of Ions

In this connection it is of interest to know how much organic acid is produced during oxidation. Organic iron salts dissociate sufficiently to cause an increase in σ; 24 micromol/liter iron valerate has a conductivity of $23 \cdot 10^{-12}$ mho/cm. The data of table I show, however, that formation of an organic iron salt cannot account for the results obtained, since the additional conductivity of $64 \cdot 10^{-12}$ cannot be explained on that basis. Fig. 3 proves the same point: 24 micromol/liter of iron chloride causes an increase in σ of $120 \cdot 10^{-12}$, far in excess of the conductivity corresponding to 24 micromol/liter organic ferric salt.

[7] F. HABER and P. WEISS, Proc. Roy. Soc. [London] **A 147** (1934) 332.

[8] M. SCHNEIDER, Z. physik. Chem. Unterricht **39** (1927) 271.

[9] N. URI, Chem. Reviews **50** (1952) 375.

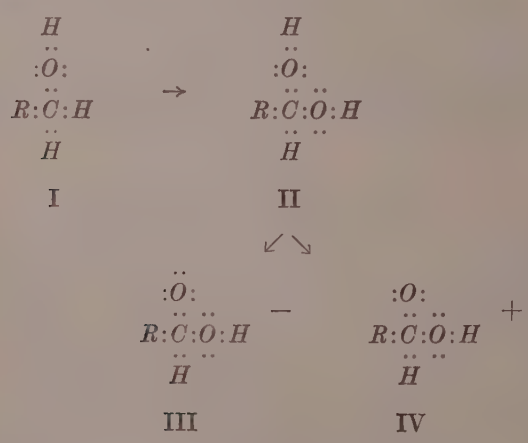
[10] H. FREUNDLICH and E. J. CUY, Ber. dtsch. chem. Ges. **56** B (1923) 2264.

[11] S. GLASSTONE, Textbook of Phys. Chemistry, van Nostrand, New York 1954, p. 1162.

Tests, nevertheless, were carried out to find the increase in acidity during oxidation. Table 4 gives these data.

For the oxidation of octanol, the sum of the two first figures of the last column gives the initial acidity, the third figure the final acidity; the increase is $0.76 \cdot 10^{-3}\ N$. In the case of cholesterol the increase is zero, and for heptanal $0.10 \cdot 10^{-3}\ N$. These figures are too low to be able to increase σ by iron salt formation. It was found that 8 millimol/liter benzoic acid is necessary to increase the conductivity of 40 micromol/liter $FeCl_3$ to $12 \cdot 10^{-12}$ mho./cm.

In keeping with explanations offered in the previous studies, the ions formed on oxidation are likely to be intermediate species between the substrate and the final product. This assumption is also in agreement with that offered by other authors[12] concerning the mechanism of oxidative attacks on alcohols. Considering, for example, the oxidation of an alcohol from this viewpoint, the following formulas may be assumed, although it is realized that they present perhaps an oversimplified picture.



The first step in the oxidation of I is a dihydric intermediate (II) which then leads to an aldehyde. A small fraction of II might, however, undergo the further oxidation:

$$2\,(\mathrm{II}) \rightarrow (\mathrm{III})^- + (\mathrm{IV})^+ + H_2$$

[12] W. A. MOSHER and F. C. J. WHITMORE, J. Amer. chem Soc. **70** (1948) 2544.

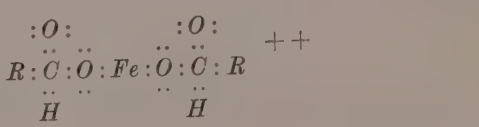
either directly or via two radicals, followed by an electron transfer. Structure $(III)^-$ is the anion of an alcohol, whereas $(IV)^+$ is an oxygen cation. These irons are similar to those discussed in connection with the oxidation by permanganate of catechols to quinones. In the present study using iron catalysts butylcatechol proved to be an effective source of oxidation ions. Strictly speaking, there is a difference between the oxygen cation (IV) and an oxonium cation, postulated in the case of butylcatechol.

Table 4. *Increase of acidity during oxidation.*

Concentration, millimol/liter					Irradiation joule/cm²	Acidity 10^{-3} N
Benzoyl pexoride	$FeCl_3$	Octanol	Cholesterol	Heptanal		
—	0.048	—	—	—	—	0.45
5	—	28	—	—	—	0.19
5	0.048	28	—	—	18	1.40
5	—	—	20	—	—	0.50
5	0.048	—	20	—	4.2	0.93
—	—	—	—	5	—	0.19
—	0.048	—	—	5	4.7	0.74

Since a soluble iron compound is present, the possibility of organic iron cations formed during oxidation also must be considered. These cations might be similar to $(IV)^+$ with iron occupying the place of the hydrogen as shown by structure $(V)^{++}$ in which Fe^{++} is attached to two oxygen atoms by coordination bonds. Whether cations of the structure IV or V are prevalent or present at all, only further studies can show.

Finally, the effect of other solvents is of interest in this connection. Fig. 10 refers to the heptanal $- Fe(CO)_4$ system, four other solvents gradually added to toluene. All conductivities refer to an integral illumination of 4.7 joule/cm². Two of the added solvents, namely dioxane and octene, prevent an increase in σ at concentrations of



V

about 2 per cent. Hence, these compounds act as effective inhibitors. Dioxane is known to form peroxides readily, and in octene the double bond is easily attacked. Both compete effectively with the substrate, heptanal in this case, and prevent its oxidation as well as ion formation.

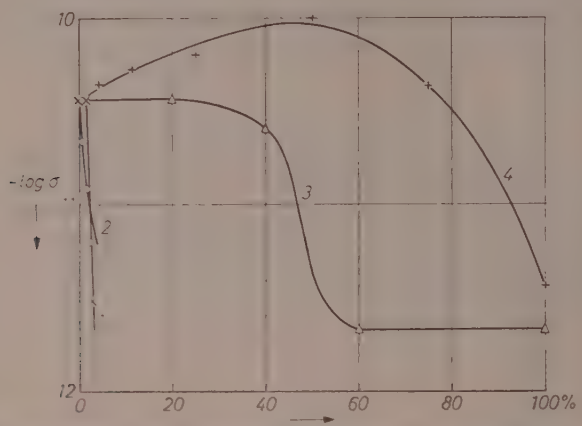


Fig. 10. Conductivity *vs.* per cents by volume of solvents added to toluene (16 millimol/liter heptanal; 80 micromol/liter $Fe(CO)_4$ 4.7 joule/cm²). Curve 1: dioxane, 2: octene, 3: isooctane, 4: phenylether

Isooctane has no effect up to 40 per cent by volume, beyond which the increase in σ rapidly drops. This is a typical solvent-effect, such as encountered frequently in other instances: the presence of an aromatic solvent is essential for the reaction. Phenylether first enhances the increase in σ, beyond 80 per cent its effect is reversed. The increase is probably due to the aromatic groups in the ether as long as sufficient aromatic hydrocarbon is present to maintain the reaction.

Engineering Laboratory and Research Department
The Detroit Edison Company, Detroit, Michigan

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 259—275 (1956)

Ein Le Chatelier-Braun-Prinzip für irreversible, stationäre Vorgänge

Von

R. Schlögl

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. 7. 56)

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß sich das Le Chatelier-Braun-Prinzip, das ursprünglich für Verrückungen aus einem Gleichgewicht aufgestellt wurde, auf irreversible, stationäre Prozesse erweitern läßt. Für die von P. Ehrenfest, C. Wagner und M. Planck für Systeme im Gleichgewicht gegebene mathematische Formulierung findet man ein strenges Analogon, wenn man die Onsagersche Symmetrierelation voraussetzt und den stationären Zustand eines Systems durch das Verschwinden gewisser „Ströme" charakterisiert. Eine von I. Prigogine gegebene Fassung erweist sich als Teilaussage dieses allgemeinen Schemas. Das Prinzip kann insbesondere dann wertvolle qualitative Aussagen liefern, wenn die phänomenologischen Koeffizienten L_{ik} des Systems nicht oder nur unvollständig bekannt sind.

An einem Beispiel aus der Membrantheorie wird die Methode erläutert. In einem besonderen Abschnitt wird gezeigt, daß man durch einfache experimentelle Beobachtungen zusätzliche Aussagen von praktischem Wert erhalten kann, die über den eigentlichen Inhalt des Prinzips hinausgehen.

Eine quantitative Formulierung des Prinzips von Le Chatelier[1] und Braun[2] für kleine Verrückungen eines Systems aus einem Gleichgewichtszustand hat erstmalig P. Ehrenfest[3] vorgenommen. C. Wagner[4] hat 1929 den ersten lückenlosen Beweis für das Prinzip geführt, der überdies auch Systeme mit beliebig vielen Variablen umfaßt. Ohne auf die Problematik der Definition von extensiven (Quantitäts-)

[1] Le Chatelier, Compt. rend. **99** (1884) 786.

[2] F. Braun, Z. physik. Chem. **1** (1887) 259.

[3] P. Ehrenfest, Z. physik. Chem. **77** (1911) 227.

[4] C. Wagner, In der „Thermodynamik" von W. Schottky, Berlin 1929, S. 486.

Größen und intensiven (Qualitäts-)Größen einzugehen[5], wollen wir das Prinzip im folgenden noch einmal kurz formulieren und zusätzlich eine für die einfache Handhabung vorteilhafte Vorzeichenregel ableiten.

1. Systeme im Gleichgewicht

Der Zustand eines Systems sei durch n extensive Parameter $x_1, \ldots x_n$ eindeutig beschrieben, denen intensive Parameter $y_1, \ldots y_n$ so konjugiert sind, daß sich für das Differential der inneren Energie anschreiben läßt

$$dU = \sum_{i=1}^{n} y_i dx_i; \quad y_i = y_i(x_1, \ldots x_n). \tag{1}$$

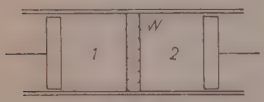


Abb. 1

Als Beispiel betrachten wir etwa zwei gasgefüllte Zylinder 1 und 2, die durch eine wärmedurchlässige Wand W verbunden sind (Abb. 1). Bezeichnen wir mit p_1, p_2 die Drucke in den Teilvolumina V_1, V_2 und mit S die Entropie des auf der Temperatur T befindlichen Systems, so finden wir wegen $dU = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + TdS$ die Zuordnung $x_1 = V_1, x_2 = V_2, x_3 = S, y_1 = -p_1, y_2 = -p_2, y_3 = T$.

Einem Gleichgewichtszustand des Systems mögen die Werte x_i^0 und y_i^0 entsprechen. Dann lautet das Prinzip:

Greift in dem mit der Umgebung im Gleichgewicht befindlichen System am Parameter x_1 eine „Störung" $\delta y_1 = y_1 - y_1^0$ vorgegebener Größe an, so geht das System in einen neuen Gleichgewichtszustand über; dabei erfährt x_1 eine solche Verschiebung $\delta x_1 = x_1 - x_1^0$, daß

$$\delta x_1 \textit{ gleiches Vorzeichen hat wie } \delta y_1 \tag{2a}$$

und überdies gilt

$$|\delta x_1|_{x_2, \ldots x_n} \leq |\delta x_1|_{x_2, \ldots x_{n-1}, y_n} \leq \ldots \leq |\delta x_1|_{x_2, y_3, \ldots y_n} \leq |\delta x_1|_{y_2, \ldots y_n}. \tag{2b}$$

Die zweite Aussage ist dabei so zu lesen: Der Betrag der Verschiebung δx_1 ist am kleinsten, wenn alle übrigen Extensivgrößen $x_2, \ldots x_n$ festgehalten werden; er ist am größten, wenn alle übrigen Intensivgrößen $y_2, \ldots y_n$ festgehalten werden; er nimmt zu (oder bleibt höchstens gleich), wenn eine der zunächst festgehaltenen Extensivgrößen x_j bei einer Wiederholung des Versuches „freigegeben" und stattdessen die konjugierte Intensivgröße y_j festgehalten wird. Die

[5] Vgl. hierzu auch M. Planck, Ann. Physik 19 (1934) 759 sowie Ehrenfest-Afanassjewa und de Haas-Lorentz, Physica 2 (1935) 743.

ganze Kette von Ungleichungen (2b) erhält man also, indem man schrittweise die x_j freigibt und zugleich die y_j fixiert.

In unserem Beispiel sagt (2a) aus: Einer Druckabnahme im Zylinder 1 entspricht eine Zunahme des Volumens V_1, gleichgültig, welche der Größen V_2, S, $-p_2$, T dabei festgehalten werden. (2b) sagt aus, daß die Änderung von V_1 am kleinsten ist, wenn gleichzeitig V_2 konstant gehalten und adiabatisch gearbeitet wird; daß die Änderung von V_1 am größten ist, wenn bei konstantem Druck p_2 und isotherm gearbeitet wird; daß die Änderung zwischen diesen Extremwerten liegt, wenn entweder adiabatisch bei konstantem p_2 oder isotherm bei konstantem V_2 gearbeitet wird. Das Prinzip sagt nichts darüber aus, welche dieser beiden letzteren Änderungen größer ist!

Es war willkürlich, daß wir in unserem Beispiel der Entropie S die Koordinate x_3 zugeordnet haben. Setzt man etwa $S = x_1$, so erhält man Aussagen über die zugeführte Wärmemenge bei einer Temperaturänderung $\delta T = \delta y_1$.

Die Bezeichnung der Extensivparameter mit $x_1, \ldots x_n$ unterliegt noch einer Willkür, da man ebensogut jede permutierte Zuordnung wählen kann. Eine einfache Überlegung zeigt, daß man für δx_1 bereits 2^{n-2} Ungleichungs-Ketten vom Typ (2b) mit je $n-1$ Ungleichungen aufstellen kann. Insgesamt erhält man also $2^{n-2} n(n-1)$ Ungleichungen.

Für Verrückungen δx_1, die zu verschiedenen Ketten gehören, liefert das Prinzip keine Relationen; z. B. kann bei einem 4-parametrigen System durchaus $|\delta x_1|_{x_3 x_2 y_4} > |\delta x_1|_{y_2 y_3 x_4}$ sein, obgleich im zweiten Falle mehr Intensivgrößen festgehalten werden!

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei unserer Formulierung des Prinzips δy_1 als „Ursache", δx_1 als „Wirkung" erscheint. Das ist aber lediglich eine Frage der Auffassung: man hätte ebenso nach derjenigen Verrückung δx_1 fragen können, die eine vorgegebene Änderung δy_1 „zur Folge" hat. Es ist eine Frage der Interpretation, ob man z. B. bei einem Experiment die zugeführte Wärmemenge als Ursache und die Temperaturerhöhung als Wirkung ansieht oder umgekehrt.

In etwas kürzerer Schreibweise kann man (2a) und (2b) zusammenfassen in

$$O < \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2, \ldots x_n} \leq \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2, \ldots x_{n-1}, y_n} \leq \ldots \leq \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2, \ldots y_n}. \tag{2}$$

Mathematisch äquivalent hierzu ist folgende Formulierung des Prinzips

$$O < \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2, \ldots y_n} \leq \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2, \ldots y_{n-1}, x_n} \leq \ldots \leq \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2, \ldots x_n}. \tag{3}$$

Die physikalische Lesart ist jedoch eine andere. (3) sagt z. B. bei einem zweiparametrigen System aus, daß man eine *vorgegebene* Ver-

rückung δx_1 durch eine kleinere Störung δy_1 (von gleichem Vorzeichen) bei festgehaltenem y_2 erzielen kann, als bei festgehaltenem x_2.

In der ersten Ungleichung (2) bzw. (3) haben wir das Gleichheitszeichen als Alternative weggelassen. Nun gibt es durchaus Systeme, bei denen $\partial x_1/\partial y_1$ Null oder Unendlich werden kann. Wir schließen jedoch in dieser Arbeit derart „entartete" Fälle ganz aus.

An unserem, möglichst einfach gewählten Beispiel kann man die Richtigkeit der Aussagen (3) leicht überlegen. Der eigentliche Wert des Prinzips zeigt sich allerdings erst in weniger durchsichtigen Fällen: Wenn man etwa einen zylindrischen Körper aus elastischem Material (Kautschuk) von der Länge L, dem Volumen V und der Entropie S in Längsrichtung durch eine Zugkraft f belastet, so setzt sich die Änderung der inneren Energie zusammen aus den Anteilen

$$dU = f dL - p dV + T dS .$$

Das Prinzip in der Form (3) gestattet nun z. B. die keineswegs triviale Aussage, daß eine bestimmte, zusätzliche Dehnung der Probe durch eine geringere Erhöhung der Belastung zu erreichen ist, wenn man Druck und Temperatur konstant hält, als wenn man etwa den Druck konstant hält und adiabatisch arbeitet oder gar adiabatisch bei konstantem Volumen dehnt.

Eine unmittelbare Folge der Ungleichungen (2) und (3) sind gewisse Alternativaussagen, die für die praktische Anwendung des Prinzips oft wertvoll sind. Wir zeigen im Anhang 2, daß folgende Vorzeichenregel für die „gemischten Ableitungen" $\partial x_1/\partial x_2$, $\partial x_1/\partial y_2$ usw. gilt.

Ist der Zustand eines Systems durch die Extensivparameter x_1, x_2 vollständig beschrieben und sind y_1, y_2 die konjugierten Intensivgrößen, so haben die gemischten Ableitungen ($\partial x_1/\partial x_2$, $\partial x_1/\partial y_2$, $\partial y_1/\partial x_2$, $\partial y_1/\partial y_2$ und ihre Reziproken) untereinander gleiches Vorzeichen, wenn bei der Differentiation eine (noch verfügbare) Extensivgröße festgehalten wird, hingegen das umgekehrte Vorzeichen, wenn eine (noch verfügbare) Intensivgröße festgehalten wird. (4a)

Das heißt z. B., daß $(\partial x_1/\partial x_2)_{y_1}$, $(\partial x_1/\partial x_2)_{y_2}$, $(\partial y_2/\partial x_1)_{y_1}$ alle gleiches Vorzeichen, aber $(\partial y_2/\partial x_1)_{x_2}$, $(\partial y_2/\partial y_1)_{x_1}$ das umgekehrte Vorzeichen haben. $\partial x_1/\partial x_2$ und $\partial y_1/\partial y_2$ müssen notwendig stets verschiedenes Vorzeichen haben.

Ist ein System durch mehrere Extensivparameter x_1, x_2, x_3, .. beschrieben, so gilt für die gemischten Ableitungen innerhalb der konjugierten Paare x_1, y_1 und x_2, y_2 die gleiche Vorzeichenregel; das Vorzeichen ist jedoch unabhängig davon, ob von den verbleibenden Größen x_3, y_3, x_4, y_4, .. jeweils die extensive oder intensive Größe festgehalten wird. (4b)

Das heißt also, daß etwa $(\partial x_1/\partial y_2)_{y_1, x_3}$ gleiches Vorzeichen hat wie $(\partial x_1/\partial y_2)_{y_1, y_3}$, aber umgekehrtes Vorzeichen wie $(\partial x_1/\partial y_2)_{x_3, y_3}$, denn für das Vorzeichen sind die Größen x_3, y_3 ohne Belang.

Als Beispiel betrachten wir ein System, in dem eine Reaktion ablaufen kann. Für das Differential der inneren Energie findet man $dU = TdS - pdV - Ad\lambda$, wobei $A = -\Sigma \nu_i \mu_i$ die sogenannte „Affinität", λ die Reaktionslaufzahl bedeutet. Gleichgewicht herrscht für $A = 0$. Wir fragen nach der Druckabhängigkeit des Gleichgewichtes, also nach dem Vorzeichen von $(\partial \lambda/\partial p)_A$. Gemäß (4) hat diese Ableitung umgekehrtes Vorzeichen, wie beispielsweise $(\partial V/\partial \lambda)_p$ $(x_1 = V,\ y_1 = -p,\ x_2 = \lambda,\ y_2 = -A)$. Nimmt also das Volumen bei der Reaktion unter konstantem Druck zu, so bewirkt Druckerhöhung eine Reaktionsverschiebung in Richtung der Ausgangsstoffe. S und T spielen die Rolle von x_3, y_3: Nach (4b) gilt unsere Aussage sowohl für adiabatische wie isotherme Reaktionsführung.

2. Erweiterung des Prinzips auf stationäre Prozesse

PRIGOGINE[6] hat gezeigt, daß auch für Systeme in stationären Nicht-Gleichgewichtszuständen — in denen also dauernd Entropie produziert wird, ohne daß innerhalb des Systems zeitlich Veränderungen auftreten — eine Art LE CHATELIER-Prinzip für kleine Verrückungen aus diesem Zustand aufgestellt werden kann. DE GROOT[7] hat diesem Prinzip eine etwas allgemeinere Fassung gegeben. Beide Formulierungen entsprechen einer Aussage der Form (2a) bei Gleichgewichtszuständen.

Es soll in dieser Arbeit gezeigt werden, daß auch die viel weiter gehenden Aussagen (2b) ein völliges Analogon bei stationären, irreversiblen Prozessen besitzen.

Ein solches System läßt sich charakterisieren durch „Ströme" I_i und konjugierte „Kräfte" Y_i, derart, daß die Entropieproduktion $\dot{S}$ gegeben ist durch[8] (T = absolute Temperatur)

$$T\,\dot{S} = \sum_{i=1}^{n} I_i\, Y_i\,.$$

Dem stationären Zustand mögen die Werte I_i^0 und Y_i^0 entsprechen. Bringt man jetzt etwa eine „Störung" an durch Veränderung der Kraft

---

[6] I. PRIGOGINE, Etude Thermodynamique des Phénomènes irréversibles Paris 1947, S. 58.

[7] S. R. DE GROOT, Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam 1951, S. 197.

[8] Vgl. etwa R. HAASE, Ergebn. exakt. Naturwiss. **26** (1952), S. 79. Man bezeichnet das Produkt aus absoluter Temperatur und Entropieproduktion als „Dissipationsfunktion" oder „Energiedissipation".

Y_1 um den Betrag $\delta Y_1 = Y_1 - Y_1^0$, so stellt sich nach einiger Zeit ein neuer stationärer Zustand I_1 und Y_1 ein. Dann gilt ganz analog zu (2)

$$0 < \left(\frac{\partial I_1}{\partial Y_1}\right)_{I_2, \ldots I_n} \leq \left(\frac{\partial I_1}{\partial Y_1}\right)_{I_2, \ldots I_{n-1}, Y_n} \leq \ldots \leq \left(\frac{\partial I_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2, \ldots Y_n}. \tag{5}$$

Die erste Ungleichung (5) besagt, daß

$$\delta I_1 = I_1 - I_1^0 \text{ gleiches Vorzeichen hat wie } \delta Y_1. \tag{5a}$$

Die Behauptung (5a) allein entspricht der von Prigogine und de Groot gegebenen Formulierung des Prinzips.

Der Beweis von (5) wird im Anhang 1 ausgeführt. Wir notieren noch, daß man ganz analog zu (3) auch hier die inverse Formulierung wählen kann

$$0 < \left(\frac{\partial Y_1}{\partial I_1}\right)_{Y_2, \ldots Y_n} \leq \left(\frac{\partial Y_1}{\partial I_1}\right)_{Y_2, \ldots Y_{n-1}, I_n} \leq \ldots \leq \left(\frac{\partial Y_1}{\partial I_1}\right)_{I_2, \ldots I_n}, \tag{6}$$

die dann von Interesse wird, wenn man die Frage stellt, durch welche Änderung δY_1 eine vorgegebene Änderung δI_1 erzielt werden kann.

Auch die Vorzeichenregel (4) läßt sich ganz analog auf stationäre Prozesse übertragen (Anhang 2):

Gemischte Ableitungen innerhalb der Paare I_1, Y_1 und I_2, Y_2 (wie z. B. $\partial I_1/\partial Y_2$ oder $\partial Y_1/\partial Y_2$ usw.) haben gleiches Vorzeichen, wenn dabei eine der Extensivgrößen (I_1, I_2), hingegen das umgekehrte Vorzeichen, wenn eine der Intensivgrößen (Y_1, Y_2) konstant gehalten wird. Es ist für das Vorzeichen ohne Belang, welche der nicht zu diesen Paaren gehörigen Größen (I_3, Y_3, I_4, Y_4, ...) jeweils konstant gehalten werden. (7)

Der Wert des Prinzips für die Praxis hängt davon ab, inwiefern die konjugierten „Kräfte" und „Ströme", die zur Berechnung der Entropieproduktion benützt worden sind, wirklich experimentell zugängliche Größen sind. Besonders bei vielparametrigen Systemen schränkt dieser Umstand die Zahl der Aussagen von praktischem Interesse oft erheblich ein. Man vergleiche hierzu das später folgende Beispiel. Eine gewisse Freiheit ist allerdings dadurch gegeben, daß man mit Hilfe geeigneter linearer Transformationen innerhalb der Ströme bzw. innerhalb der Kräfte zu einem anderen Variablensatz übergehen kann (vgl. z. B. de Groot, l. c. § 52).

Weiter ergibt sich die Frage, wie das Festhalten gewisser Kräfte oder Ströme (durch Indizes in (5) angedeutet) in der Praxis realisiert werden kann. Der Weg, der einzuschlagen ist, um Kräfte konstant zu

halten, ist meist evident. Konstante Ströme kann man auf zweierlei Art erreichen: Schaltet man z. B. hinter das zu untersuchende System A ein zweites, ähnlich aufgebautes System B, dessen „Widerstand" für den konstant zu haltenden Strom groß ist gegen den Widerstand von A, so kann man durch Anlegen einer hinreichend großen konjugierten Kraft an das Gesamtsystem $A + B$ jeden gewünschten Strom erzeugen. Änderungen in A sind dann praktisch ohne Einfluß auf den Strom. Ein anderer Weg besteht darin, daß man bestimmte Kräfte Y_i vor und nach der Störung des Systems „sich selbst überläßt", also von außen keinen Einfluß darauf nimmt. Nach einem bekannten Postulat der irreversiblen Thermodynamik (vgl. de Groot, l. c. S. 196) verschwinden bei Erreichen des stationären Zustandes die zu diesen Kräften konjugierten Ströme. Da wir zwei stationäre Zustände miteinander vergleichen (vor und nach der Störung), haben in beiden Zuständen die I_i den Wert Null.

Wichtig ist in diesem Zusammenhang noch folgende Bemerkung: In der heute geläufigen Fassung beschränkt sich die „irreversible Thermodynamik" auf Prozesse in Gleichgewichtsnähe, nämlich auf Bereiche, in denen lineare Zusammenhänge zwischen Strömen und Kräften vorausgesetzt werden dürfen (vgl. Anhang 1). Man setzt an $I_i = \sum_k L_{ik} Y_k$ und fordert, daß die „phänomenologischen Koeffizienten" L_{ik} nicht von den Kräften und Strömen abhängen. Das hat zur Folge, daß die Ableitungen $\partial I_1 / \partial Y_1$, $\partial I_2 / \partial Y_1$ usw. lediglich Funktionen der L_{ik} werden, aber nicht von den Werten der jeweils fixierten Ströme und Kräfte abhängen. Hieraus ergibt sich eine andere Lesart: Die Ableitungen in (5), (6), (7) können als phänomenologische Koeffizienten eines Systems angesehen werden, das zusätzlichen Nebenbedingungen unterworfen ist. Das Prinzip gibt uns in (5), (6), (7) Vorzeichen- und Größenaussagen für die Koeffizienten eines derart eingeschränkten Systems.

Bisher haben wir eine Reihe von Ungleichungen aus der Forderung abgeleitet, daß die Entropieproduktion positiv sein muß, ohne daß wir die Kenntnis eines einzigen der Koeffizienten L_{ik} vorauszusetzen brauchten. Es war lediglich zu beachten, daß die gewählten Ströme und Kräfte wirklich zueinander konjugiert, also zur Berechnung der Entropieproduktion geeignet sind. Der Wert des klassischen Le Chatelier-Prinzips (für Verrückungen aus dem Gleichgewicht) ist oft bestritten worden, da das Prinzip dort nur Qualitatives aussagt, wo der zweite Hauptsatz eine quantitative Berechnung gestattet. Diesen

Einwand kann man auch gegen das hier erweiterte Prinzip (für Verrückungen aus einem stationären Zustand) vorbringen: Kennt man nämlich die Koeffizienten L_{ik}, so kann man anstelle der Ungleichungen des Le Chatelier-Prinzips Gleichungen anschreiben, die einen quantitativen Zusammenhang zwischen den angelegten Störungen und allen resultierenden Verrückungen geben.

Dieser Einwand übersieht aber zweierlei: Einerseits sind meist die vollständige Zustandsfunktion bzw. alle Koeffizienten L_{ik} eines Systems gar nicht bekannt und zu ihrer Bestimmung ist ein erheblicher experimenteller Aufwand erforderlich. Andererseits interessieren die exakten Werte für die Verrückungen in der Praxis oft viel weniger, als die Frage, *wie* ein System auf eine Störung reagiert und unter welchen Bedingungen es eine stärkere oder schwächere Reaktion zeigt. Man kann (etwas lax) sagen: Das Le Chatelier-Prinzip faßt in übersichtlicher Weise die Aussagen des zweiten Hauptsatzes zusammen, die sich für ein System noch machen lassen, wenn nichts über seine Zustandsgleichung bzw. seine phänomenologischen Koeffizienten bekannt ist.

Wir haben für die gemischten Koeffizienten $\partial I_2/\partial Y_1$ usw. eine Vorzeichenregel (7) in Alternativform aufgestellt. Über das Vorzeichen selbst gibt uns das Prinzip keine Auskunft. Wir werden aber im folgenden sehen, daß auch dann noch gewisse Aussagen gemacht werden können, wenn eine spezielle *experimentelle* Information zusätzlich vorliegt.

3. Ein Beispiel aus der Theorie der Membranen

Eine poröse Membran trenne zwei verschieden konzentrierte Lösungen des gleichen Salzes. An die Membran sei gleichzeitig eine elektrische Potentialdifferenz E und eine Druckdifferenz P angelegt. Dann werden unter dem Einfluß dieser Kräfte Wasserpartikel und Ionen des Salzes durch die Membran hindurch transportiert. Bezeichnen wir mit dem Index i die Partikelsorten ($i = 1$ entspricht den Kationen, $i = 2$ den Anionen, $i = 3$ dem Wasser), so gibt Φ_i den „Fluß" der Teilchensorte i an, d. h. die Anzahl Mole, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Membran transportiert wird. Führen wir die auf i wirkende treibende Kraft

$$Y_i = \Delta\mu_i + q_i E + v_i P$$

ein, wobei $\Delta\mu_i$ die Differenz des chemischen Potentials zwischen den beiden Außenlösungen bei gleichem Druck, q_i die Ladung eines Moles,

v_i das partielle Molvolumen der Teilchensorte i bedeutet, so ist die Entropieproduktion gegeben durch[9]

$$T\dot{S} = \sum_{i=1}^{3} \Phi_i Y_i \,.$$

Um zu praktisch bequem meßbaren bzw. regulierbaren Größen überzugehen, führen wir die elektrische Stromdichte $J = \Sigma\, q_i\, \Phi_i$ und den „Volumenfluß" $V = \Sigma\, v_i\, \Phi_i$ ein. Damit erhalten wir für die Entropieproduktion

$$T\dot{S} = JE + VP + \sum_{i=1}^{3} \Phi_i\, \Delta\, \mu_i \,. \tag{8}$$

Betrachten wir zunächst den Fall $\Delta\mu_i = 0$. (Das können wir z. B. erreichen, wenn wir hinreichend große Flüssigkeitsräume zu beiden Seiten der Membran wählen, beiden Außenlösungen gleiche Konzentration geben und durch Rührung dafür sorgen, daß kein Konzentrationsgefälle außerhalb der Membran entstehen kann.) Unser Prinzip läßt sich jetzt ohne weiteres anwenden; beispielsweise folgt aus (5), daß eine Änderung der angelegten elektrischen Spannung eine Änderung des elektrischen Stromes im gleichen Sinne hervorruft — und daß die Änderung des Stromes größer ist, wenn wir die angelegte Druckdifferenz konstant halten, als wenn wir etwa den Volumenfluß unterdrücken. In anderer Lesart: Die elektrische Leitfähigkeit $\partial J / \partial E$ ist bei verschwindender Druckdifferenz größer als bei verschwindendem Volumenfluß — ein bekanntes Ergebnis der Membrantheorie[10]. (Konstante oder verschwindende Druckdifferenz kann man leicht realisieren, indem man die Außenlösungen in unbedeckten Gefäßen von hinreichend großem Volumen unterbringt, so daß keine merklichen Niveauunterschiede der Flüssigkeitsspiegel auftreten und Druckausgleich mit der umgebenden Atmosphäre stattfindet. Verschwindenden Volumenfluß kann man dadurch leicht erreichen, daß man die Volumina zu beiden Seiten der Membran dicht abschließt.)

Ebenso läßt sich sofort sagen, daß bei Erhöhung einer angelegten Druckdifferenz die in der Zeiteinheit transportierte Flüssigkeitsmenge stärker zunimmt, wenn man die angelegte Spannung festhält („potentiostatisch" arbeitet), als wenn man den elektrischen Strom festhält

[9] A. J. STAVERMAN, Trans. Faraday Soc. 48 (1952) 176.

[10] Vgl. hierzu etwa G. SCHMID, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 181.

(„galvanostatisch" arbeitet). In anderer Lesart: Die hydrodynamische Durchlässigkeit $\partial V/\partial P$ ist größer bei Kurzschluß als bei Stromlosigkeit[10].

Wir lassen jetzt die Voraussetzung $\Delta\mu_i = 0$ fallen. Da sich die Entropieproduktion aus den Produkten dreier unabhängiger Paare konjugierter Ströme und Kräfte zusammensetzt, muß sich in (8) die Summe $\sum \Phi_i \Delta\mu_i$ als Produkt *eines* konjugierten Paares darstellen lassen. Es ist nun naheliegend, als dritte treibende Kraft (neben E und P) die chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu$ des Salzes einzuführen. Dissoziiert ein Salzmolekül in ν_1 Kationen und ν_2 Anionen, so gilt für die Salzkonzentration $c = c_1/\nu_1 = c_2/\nu_2$ und für das chemische Potential $\mu = \nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2$. Wegen der Gibbs-Duhem-Beziehung erhält man daher

$$c_1\Delta\mu_1 + c_2\Delta\mu_2 = -c_3\Delta\mu_3 = c\Delta\mu\,. \tag{9}$$

Setzt man der Übersichtlichkeit halber voraus, daß man in ausreichender Näherung mit idealen Lösungen rechnen darf, so wird

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2 = \frac{\Delta\mu}{\nu_1+\nu_2}\,. \tag{10}$$

Unter Benutzung von (9) und (10) folgt schließlich

$$\sum_{i=1}^{3} \Phi_i \Delta\mu_i = \left(\frac{\Phi_1+\Phi_2}{\nu_1+\nu_2} - \frac{c}{c_3}\Phi_3\right)\Delta\mu\,. \tag{11}$$

Der Faktor von $\Delta\mu$ stellt nun nicht etwa den Salzfluß durch die Membran hindurch dar! Die durch die Membran sekundlich transportierte Salzmenge hängt vielmehr weitgehend davon ab, welche Vorgänge an den Elektroden in den Außenlösungen stattfinden. Um uns festzulegen, wollen wir etwa eine Elektrodenart voraussetzen, die nur den Anionen den Durchtritt gestattet (etwa Cl^- bei $Ag/AgCl$-Elektroden). Dann können wir die Salzmenge, die sich in der einen Außenlösung anreichert, direkt messen durch die Anzahl der Kationen, die in der Sekunde in diesen Raum eintritt; und zwar ist der „Salzfluß" gegeben durch $\Phi = \Phi_1/\nu_1$.

Man kann nun den zu $\Delta\mu$ in (11) konjugierten „Strom" zerlegen in Anteile von Φ, J und V. Diese Zerlegung ist eindeutig und ergibt

$$\frac{\Phi_1+\Phi_2}{\nu_1+\nu_2} - \frac{c}{c_3}\Phi_3 = \alpha\Phi - \beta J - \gamma V \tag{12}$$

mit

$$\alpha = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}\left(1 + \frac{q_1}{-q_2}\right) + \frac{\nu_1 c}{c_3 v_3}\left(v_1 + \frac{q_1}{-q_2} v_2\right) \tag{13}$$

$$\beta = \frac{1}{-q_2}\left(\frac{1}{\nu_1 + \nu_2} + \frac{c v_2}{c_3 v_3}\right)$$

$$\gamma = c/c_3 v_3 .$$

Wesentlich für uns ist, daß α, β und γ positive Koeffizienten sind (beachte, daß q_2 negativ ist!). Die Entropieproduktion erhält so die Gestalt

$$T\dot{S} = JE + VP + (\alpha\Phi - \beta J - \gamma V)\,\Delta\mu . \tag{14}$$

Hier zeigt sich jetzt deutlich die in Ziffer 2 erwähnte Schwierigkeit: Da die Kombination $\alpha\Phi - \beta J - \gamma V$ kein praktisch zugänglicher Strom ist, liefert die Anwendung des Prinzips nicht ohne weiteres physikalisch interessante Aussagen. Zum Beispiel findet man

$$0 < \frac{\partial}{\partial\mu}(\alpha\Phi - \beta J - \gamma V)_{J,V} \leq \frac{\partial}{\partial\mu}(\alpha\Phi - \beta J - \gamma V)_{E,V}$$

oder bei Berücksichtigung der Indizes

$$0 < \alpha\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{J,V} \leq \alpha\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{E,V} - \beta\left(\frac{\partial J}{\partial\mu}\right)_{E,V} . \tag{15}$$

Physikalisch interessant wäre aber ein Größenvergleich etwa zwischen $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{J,V}$ und $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mu}\right)_{E,V}$.

Das Prinzip allein hilft uns hier nicht weiter. Wir wollen im folgenden zeigen, daß aber unter günstigen Bedingungen einfache Experimente noch zusätzliche Auskunft geben können. Da die erforderlichen Überlegungen von weiterem Interesse sind, werden wir sie wieder in allgemeiner Schreibweise durchführen.

4. Über das Vorzeichen der gemischten Ableitungen

Wir betrachten ein System in folgendem stationären Zustand 1: Die Kraft Y_1 sei fest vorgegeben, $Y_j, \ldots Y_n$ seien zu Null vorgegeben und $Y_2, \ldots Y_{j-1}$ seien „sich selbst überlassen"; d. h. also, daß die Ströme $I_2, \ldots I_{j-1} = 0$ sind. Dieser Zustand ist in der oberen Hälfte

der nebenstehenden Abb. 2 symbolisiert. I_1 hat dieselbe Richtung wie Y_1 und berechnet sich zu

$$I_1 = Y_1 \cdot \left(\frac{\partial I_1}{\partial Y_1}\right)_{I_2, \ldots I_{j-1}, Y_j, \ldots Y_n} . \tag{16}$$

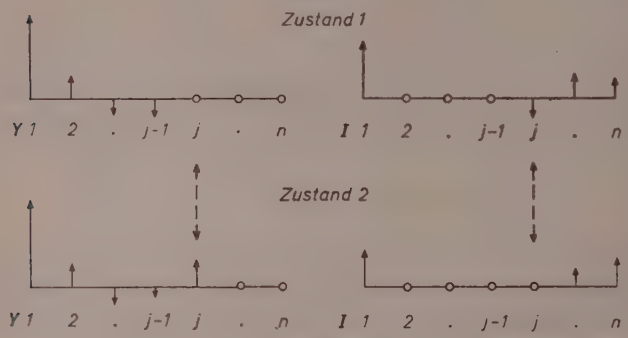


Abb. 2

Geben wir zu einem bestimmten Zeitpunkt die Kraft Y_j „frei", halten aber Y_1 und $Y_{j+1}, \ldots Y_n$ dabei fest, so entwickelt sich ein neuer stationärer Zustand 2, in dem auch der Strom I_j verschwindet (vgl. untere Hälfte der Abb. 2). I_1 besitzt dann den Wert

$$I_1 = Y_1 \cdot \left(\frac{\partial I_1}{\partial Y_1}\right)_{I_2, \ldots I_j, Y_{j+1}, \ldots Y_n} \tag{17}$$

hat also gemäß (5) dem Betrage nach *abgenommen*. Im Anhang 1 wird folgende Symmetriebeziehung abgeleitet

$$\left(\frac{\partial I_1}{\partial Y_j}\right)_{Y_1, I_2, \ldots I_{j-1}, Y_{j+1}, \ldots Y_n} = \left(\frac{\partial I_j}{\partial Y_1}\right)_{I_2, \ldots I_{j-1}, Y_j, \ldots Y_n} . \tag{18}$$

Wir behaupten nun: Man kann das Vorzeichen dieser „gemischten Koeffizienten" angeben, wenn man a) das Vorzeichen von $Y_j = Y_j^{(2)}$ im Zustand 2 oder b) das Vorzeichen von $I_j = I_j^{(1)}$ im Zustand 1 experimentell beobachtet.

Beweis: Alle Ableitungen der Art $\partial I_i / \partial Y_j$ sind wegen der vorausgesetzten Linearität zwischen Strömen und Kräften Funktionen der L_{ik} allein und nicht von den Kräften abhängig. Man kann daher die Differentialquotienten $\partial I_i / \partial Y_j$ durch Differenzenquotienten $\delta I_i / \delta Y_j$ ersetzen. Wählen wir beispielsweise für δI_i die Differenz $I_1^{(2)} - I_1^{(1)}$, wobei die hochgestellten Indizes angeben, daß die Größe I_1 einmal im

Zustand 2 und einmal im Zustand 1 betrachtet werden soll, so ergibt sich

$$\frac{\partial I_1}{\partial Y_j} = \frac{\delta I_1}{\delta Y_j} = \frac{I_1^{(2)} - I_1^{(1)}}{Y_j^{(2)} - Y_j^{(1)}} = \frac{I_1^{(2)} - I_1^{(1)}}{Y_j^{(2)}} .$$

Da wir wissen, daß $I_1^{(2)} - I_1^{(1)}$ umgekehrtes Vorzeichen besitzt wie Y_1 (I_1 hat gleiches Vorzeichen wie Y_1, nimmt aber beim Übergang $1 \to 2$ ab), so hat

$$\frac{\partial I_1}{\partial Y_j} = \frac{\partial I_j}{\partial Y_1} \textit{ das Vorzeichen von } -Y_1 \cdot Y_j^{(2)} . \tag{19}$$

Da ferner $\partial I_j / \partial Y_j > 0$ ist, also

$$\frac{\partial I_j}{\partial Y_j} = \frac{I_j^{(2)} - I_j^{(1)}}{Y_j^{(2)} - Y_j^{(1)}} = -\frac{I_j^{(1)}}{Y_j^{(2)}} > 0 ,$$

besitzt $I_j^{(1)}$ umgekehrtes Vorzeichen wie $Y_j^{(2)}$. Daraus folgt mit (19)

$$\frac{\partial I_1}{\partial Y_j} = \frac{\partial I_j}{\partial Y_1} \textit{ hat das Vorzeichen von } Y_1 I_j^{(1)} . \tag{20}$$

Aus diesen Überlegungen ergibt sich sofort, daß man

I_1 vergrößert, wenn man vom Zustand 1 ausgehend, Y_j Werte von umgekehrtem Vorzeichen wie $Y_j^{(2)}$ erteilt. (21)

I_1 vergrößert, wenn man vom Zustand 1 ausgehend, Y_j Werte von gleichem Vorzeichen wie $I_j^{(1)}$ erteilt. (22)

Für die Praxis können die Aussagen (21) oder (22) dort wertvoll sein, wo ein Strom I_1 produziert werden soll, aber die Kraft Y_1 aus technischen Gründen begrenzt ist. Man kann nämlich die Wirkung von Y_1 verstärken, indem man noch zusätzliche, nichtkonjugierte Kräfte Y_j von geeignetem Vorzeichen anbringt.

Wir kehren jetzt zu unserem Membranbeispiel zurück. Der Term $(\partial J / \partial \mu)_{E,V}$ in (15) ist ein gemischter Koeffizient. Man kann zur Bestimmung seines Vorzeichens etwa Versuch a) durchführen: Es wird bei vorgegebener Konzentrationsdifferenz und unterdrücktem Volumenfluß (abgeschlossene Flüssigkeitsräume) das Membranpotential E gemessen. Dann ist das Vorzeichen von $(\partial J / \partial \mu)_{E,V}$ gleich dem Vorzeichen von $-E . \Delta \mu$. Stellt sich hierbei heraus, daß $(\partial J / \partial \mu)_{E,V}$ *positiv* ist, so können wir aus (15) wegen $\alpha > 0, \beta > 0$ tatsächlich auf $(\partial \Phi / \partial \mu)_{E,V} > (\partial \Phi / \partial \mu)_{J,V}$ schließen. Ist hingegen $(\partial J / \partial \mu)_{E,V}$ negativ, so erhalten wir keine über (15) hinausgehende Aussage.

Die Vorzeichenregel (7) besagt übrigens, daß es zur Bestimmung des Vorzeichens von $(\partial J / \partial \mu)_{E,V}$ nicht nötig ist, den Volumenfluß zu

unterdrücken. Denn $(\partial J/\partial \mu)_{E,P}$ hat das gleiche Vorzeichen: Wir können (experimentell wesentlich bequemer) das Membranpotential bei verschwindender Druckdifferenz messen!

Wegen der Symmetrierelation (18) können wir anschreiben

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{P,J} = \frac{\partial}{\partial P}\,(\alpha\,\Phi - \beta\,J - \gamma\,V)_{\Delta\mu,J}$$

oder

$$\alpha\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_{\Delta\mu,J} = \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{P,J} + \gamma\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{\Delta\mu,J}.$$

Stellt sich bei der Beobachtung heraus, daß $(\partial V/\partial \mu)_{P,J}$ positiv ist, so sind wir sicher, daß $(\partial \Phi/\partial P)_{\Delta\mu,J}$ positiv ist ($\alpha > 0$, $\beta > 0$ und $(\partial V/\partial P)_{\Delta\mu,J} > 0$). Dann können wir also z. B. bei verschwindendem elektrischem Strom den Salzfluß, der vor allem durch ein Gefälle $\Delta\mu$ verursacht ist, durch Anlegen eines positiven Druckgefälles P verstärken.

Anhang

1. Beweis des erweiterten Prinzips

In der Thermodynamik irreversibler Prozesse wird (in Gleichgewichtsnähe) ein linearer Zusammenhang zwischen den „Strömen" I_i und den „Kräften" Y_k postuliert

$$I_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik}\,Y_k \quad (i = 1, \ldots n)\,. \tag{A1}$$

Setzen wir (A1) in den Ausdruck für die Entropieproduktion ein, so folgt

$$T\,\dot{S} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} L_{ik}\,Y_i\,Y_k > 0\,, \tag{A2}$$

wobei wir noch durch das $>$ Zeichen den positiv definiten Charakter dieser Größe betonen. Die Koeffizienten L_{ik} gehorchen der Onsagerschen Symmetrierelation

$$L_{ik} = L_{ki}\,. \tag{A3}$$

Wesentlich an dem Ansatz (A1) ist die Voraussetzung, daß die L_{ik} nicht von den Kräften (und Strömen) abhängen.

Wir wollen die folgenden Überlegungen der Übersichtlichkeit halber nicht an einem n-parametrigen System durchführen, sondern als Beispiel ein 4-parametriges System wählen. Die Verallgemeinerung auf n Parameter bereitet keinerlei Schwierigkeiten.

Ein System sei also durch 4 Ströme und die konjugierten Kräfte beschrieben. Wir können es zu einem 3-parametrigen System reduzieren, indem wir durch geeignete experimentelle Anordnung dafür sorgen, daß etwa die Kraft Y_4 stets verschwindet. Wählen wir dann zur Beschreibung die linear unabhängigen Ströme I_1, I_2, I_3, so gilt nach wie vor Gl. (A 1); lediglich die Zahl der Summanden auf der rechten Seite hat sich um ein Glied erniedrigt. Die Koeffizienten L_{ik} haben sich dabei nicht verändert. L_{21} bedeutet z. B. $(\partial I_2/\partial Y_1)_{Y_3, Y_3, Y_4}$. Daß Y_4 den speziellen Wert Null besitzt, ist wegen der Voraussetzung, daß L_{21} von den Kräften nicht abhängt, ohne Belang.

Wir können die Parameterzahl auch dadurch reduzieren, daß wir bestimmte Ströme durch die experimentelle Anordnung zum Verschwinden bringen. Wählen wir beispielsweise $I_3 = 0$, $I_4 = 0$; dann kann man anschreiben $I_1 = L''_{11} Y_1 + L''_{12} Y_2$, $I_2 = L''_{21} Y_1 + L''_{22} Y_2$; denn Y_3 und Y_4 lassen sich mit Hilfe der Gleichungen $I_3 = 0$, $I_4 = 0$ durch Y_1 und Y_2 ausdrücken, so daß I_1 und I_2 nur noch von letzteren abhängen. Die Koeffizienten L''_{ik} unterscheiden sich diesmal aber von den ursprünglichen L_{ik}. Wählen wir hingegen nur $I_4 = 0$, so erhalten wir I_1, I_2, I_3 als lineare Funktionen von Y_1, Y_2, Y_3: $I_i = \sum L'_{ik} Y_k$ $(i, k = 1, 2, 3)$. Die Koeffizienten L'_{ik} unterscheiden sich im allgemeinen sowohl von L_{ik} als auch von L''_{ik}.

Wir beweisen zunächst, daß auch für derart reduzierte Systeme die ONSAGER-Relation für die „gemischten Koeffizienten" $L'_{ik} = L'_{ki}$ und $L''_{ik} = L''_{ki}$ gültig bleibt. Man berechnet leicht, daß z. B.

$$L'_{21} = \left(\frac{\partial I_2}{\partial Y_1}\right)_{Y_3, Y_3, I_4} = -\frac{A_{12}(1, 2, 4)}{D(4)}$$

und

$$L''_{21} = \left(\frac{\partial I_2}{\partial Y_1}\right)_{Y_3, I_3, I_4} = -\frac{A_{12}(1, 2, 3, 4)}{D(3, 4)}.$$

Dabei haben wir folgende Abkürzungen gebraucht: $D(3, 4)$ bedeutet diejenige Hauptminore der 4-zeiligen Determinante der L_{ik}, die man erhält, wenn man alle Zeilen und Spalten außer der 3. und 4. wegläßt. Das heißt also $D(3, 4) = L_{33} L_{44} - L_{34} L_{43}$. Analog ist z. B. $D(4) = L_{44}$. Ferner bedeutet $A_{12}(1, 2, 4)$ die zu dem Element L_{12} adjungierte Unterdeterminante in $D(1, 2, 4)$; d. h. $A_{12}(1, 2, 4)$ entsteht aus $D(1, 2, 4)$ nach Streichen der ersten Zeile und zweiten Spalte und Multiplikation mit $(-1)^{1+2}$. Nun ist wegen $L_{ik} = L_{ki}$ auch $A_{12} = A_{21}$, also tatsächlich $L''_{12} = L''_{21}$. Ganz ähnlich beweist man $L'_{12} = L'_{21}$.

Für die „Diagonalkoeffizienten" $\partial I_i/\partial Y_i$ findet man durch Ausrechnung beispielsweise

$$L'_{11} = \left(\frac{\partial I_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2, Y_3, I_4} = \frac{D(1,4)}{D(4)}$$

und

$$L''_{11} = \left(\frac{\partial I_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_3, I_3, I_4} = \frac{D(1,3,4)}{D(3,4)}.$$

Zunächst läßt sich zeigen, daß alle Diagonalkoeffizienten positiv sind: Da $D(1,2,3,4)$ Determinante der positiv-definiten quadratischen Form $(A\,2)$ ist, ist sie einschließlich aller Hauptminoren $D(1,4)$, $D(4)$, $D(1,3,4)$, . . positiv[11]. Weiterhin gilt aber auch $L''_{11} \leq L'_{11}$: Falls $I_4 = 0$, ist $I_i = L'_{i1} Y_1 + L'_{i2} Y_2 + L'_{i3} Y_3$ $(i = 1, 2, 3)$. Fordert man noch zusätzlich $I_3 = 0$, so folgt daraus $Y_3 = -(L'_{31}/L'_{33}) Y_1 - (L'_{32}/L'_{33}) Y_3$; eingesetzt in I_1

$$\begin{aligned} I_1 &= (L'_{11} - L'_{13} L'_{31}/L'_{33}) Y_1 + (L'_{12} - L'_{13} L'_{32}/L'_{33}) Y_2 \\ &= L''_{11} Y_1 + L''_{12} Y_2. \end{aligned}$$

Koeffizientenvergleich ergibt $L''_{11} = L'_{11} - L'_{13} L'_{31}/L'_{33} = L'_{11} - (L'_{13})^2/L'_{33}$. Da nach dem eben gesagten L'_{11} positiv sein muß, andererseits L'^2_{13}/L'_{33} ebenfalls positiv (oder im Falle $L'_{13} = 0$ Null) ist, folgt unmittelbar $0 < L''_{11} \leq L'_{11}$. Ganz analog ist der Beweis für $(\partial I_1/\partial Y_1)_{I_2, I_3, I_4} \leq (\partial I_1/\partial Y_1)_{Y_2, I_3, I_4}$ und die Verallgemeinerung auf n-parametrige Systeme durchzuführen.

2. Gemischte Koeffizienten

Wir betrachten ein 2-parametriges System, das durch x_1, x_2 eindeutig beschrieben ist. y_1, y_2 sind Funktionen von x_1, x_2. Wir bezeichnen diese Größen (in beliebiger Reihenfolge) vorübergehend mit z_1, z_2, z_3, z_4. Je zwei dieser Größen können dann als Funktion der beiden übrigen aufgefaßt werden. Einfache Differentiationsregeln liefern folgende Relationen

$$\text{(I)} \quad \left(\frac{\partial z_1}{\partial z_2}\right)_{z_3} \left(\frac{\partial z_2}{\partial z_1}\right)_{z_3} = 1 \qquad \text{(III)} \quad \left(\frac{\partial z_1}{\partial z_2}\right)_{z_3} \left(\frac{\partial z_2}{\partial z_3}\right)_{z_1} \left(\frac{\partial z_3}{\partial z_1}\right)_{z_2} = -1$$

$$\text{(II)} \quad \left(\frac{\partial z_1}{\partial z_2}\right)_{z_4} \left(\frac{\partial z_2}{\partial z_3}\right)_{z_4} \left(\frac{\partial z_3}{\partial z_1}\right)_{z_4} = 1 \qquad \text{(IV)} \quad \left(\frac{\partial z_1}{\partial z_2}\right)_{z_3} - \left(\frac{\partial z_1}{\partial z_2}\right)_{z_4} = \left(\frac{\partial z_1}{\partial z_4}\right)_{z_2} \left(\frac{\partial z_4}{\partial z_2}\right)_{z_3}.$$

[11] Vgl. hierzu etwa R. Haase, l. c. S. 81.

Wählen wir etwa $z_1 = x_1, z_2 = y_1, z_3 = x_2, z_4 = y_2$, so folgt aus (II) mit (I) $\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{y_2} = \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2} \cdot \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_2}$. Da nach dem Prinzip $\partial y_1/\partial x_1 > 0$, folgt, daß $(\partial y_1/\partial x_2)_{y_2}$ gleiches Vorzeichen hat wie $(\partial x_1/\partial x_2)_{y_2}$. Konsequente Anwendung der übrigen Gleichungen erlaubt bei wiederholter Benutzung des Prinzips die Ableitung unserer im Text gegebenen Vorzeichenregel (4a).

Aus $dU = y_1 dx_1 + y_2 dx_2$ und $d(U - x_1 y_1 - x_2 y_2) = -x_1 dy_1 - x_2 dy_2$ folgen überdies sofort die Symmetrierelationen

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{x_2} \text{ und } \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2}\right)_{y_1} = \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1}\right)_{y_2}.$$

Man bestätigt jetzt leicht die Vorzeichenregel (4b) für mehrparametrige Systeme.

Die Ableitung der analogen Vorzeichenregel (7) für stationäre Prozesse läßt sich auf dem in Anhang 1 eingeschlagenen Wege ohne Schwierigkeit durchführen, wenn man wieder die Gültigkeit der Symmetrierelationen für reduzierte Systeme beachtet.

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen

Buchbesprechung

Anorganische Chemie. Von KARL A. HOFMANN. 15., neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von U. HOFMANN und W. RÜDORFF. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1955. XI, 864 Seiten, 116 Abb. und 5 Spektraltafeln. Preis DM 25.—

Die 1951 erschienene 14. Neuauflage des vorliegenden Lehrbuches brachte den „Hofmann" mit gründlich überarbeitetem, neu gegliedertem und den Bedürfnissen des modernen anorganischen Chemiestudiums angepaßtem Inhalt. Die Fülle des Materials, bereichert um die Ergebnisse der letzten Jahre, entsprach den vorhergehenden Auflagen. Darüber hinaus trug nunmehr auch die zusammenfassende Darstellung der Einzelerscheinungen unter dem Blickpunkt der modernen Valenz- und Strukturtheorie den Wünschen Rechnung, die dem früheren „Hofmann" gegenüber vereinzelt bestanden. Nach dieser Neugestaltung der 14. Auflage konnte die nunmehr vorliegende 15. Auflage sich darauf beschränken, das Tatsachenmaterial durch Ergänzungen und Änderungen auf dem neuesten Stand zu halten. Hier haben die Autoren gründliche und sorgfältige Arbeit geleistet, wie die zahlreichen, über das ganze Buch verstreuten Autorenhinweise mit den Jahreszahlen 1950 bis 1954 zeigen. Die neue Auflage ist daher nicht nur für den Studierenden, sondern auch für den Forscher und in der Praxis tätigen Chemiker als erste Informationsquelle über das Gesamtgebiet der anorganischen Chemie und ihrer Grenzgebiete sehr zu empfehlen. *H. J. Becher, Stuttgart*

Druckfehlerberichtigung

In der Arbeit: „Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. II. Mitteilung: $NaCl$-, Li_2SO_4-, $FeCl_2$- und $CeCl_3$-Lösungen", von MANFRED KAMINSKY, in Band 8, Heft 3/4, muß es heißen:

Auf S. 185 in der Tabelle für $FeCl_2$ bei 40°C, Überschrift der 2. Spalte, $(\varrho_r - 1)10^4$ statt $(\eta_r - 1)10^4$.

Auf S. 187 fehlt das Zitat für JONES und CHRISTIAN[28]. Es muß lauten: GR. JONES und SCH. M. CHRISTIAN, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 484.

Auf S. 188 muß es in der Unterschrift zur Abb. 2 heißen: Na_2SO_4 statt $NaSO_4$.

Auf S. 190 muß in der Tabelle 9 bei 30°C für $A_{theor.}$ der Wert 0,0168 statt 0,068 stehen.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 277—284 (1956)

Beitrag zur Kenntnis des Konzentrationsverlaufs thermodynamischer Mischungsfunktionen

Von

H. Röck und W. Schröder

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. 6. 56)

Es werden Messungen im System $CHCl_3/C_2H_5OH$ auf der äthomolreichen Seite mitgeteilt.

Abkürzungen

$\Delta \bar{G}^E$ = mittlere molare freie Zusatzenthalpie
γ_i^* = unkorrigierter Aktivitätskoeffizient
γ_i = korrigierter Aktivitätskoeffizient
ξ_i = Molenbruch der Komponente i
P_{0i} = Dampfdruck der Komponente i
P = Totaldruck
B_i = 2. Virialkoeffizient
ε_i = Realgaskorrektur
Index 1 ≙ $CHCl_3$, Index 2 ≙ C_2H_5OH
Index (′) ≙ flüssige Phase, Index (″) ≙ Dampfphase

Problemstellung

Unter den binären flüssigen Nichtelektrolytmischungen nimmt das System Chloroform-Äthanol eine Sonderstellung ein. Es ist das einzige System, das einen Wendepunkt der $\Delta \bar{G}^E$-Kurve besitzt. Dies ergibt sich aus Messungen des Verdampfungsgleichgewichts von G. Scatchard und C. L. Raymond[1]. Der Wendepunkt der $\Delta \bar{G}^E$-Kurve bedingt einen Extremwert der $\ln \gamma_i$-Kurven. Eine Bestätigung dieser Meßergebnisse schien erwünscht.

Experimentelle Ausführung

Die Messungen wurden vorgenommen in einer früher beschriebenen Umlaufapparatur nach Röck und Sieg[2]. Die Proben wurden durch

[1] G. Scatchard and C. L. Raymond, J. Amer. chem. Soc. **60** I (1938) 1278.
[2] H. Röck und L. Sieg, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 355.

Messung des Brechungsindex mit einem Abbé-Refrakrometer analysiert. Dies ist im vorliegenden Fall genügend genau, weil die Brechungsindices der reinen Komponenten sich um etwa 850 Stellen in der 4. Dezimale unterscheiden ($n_{D1}^{20} = 1{,}4460$, $n_{D2}^{20} = 1{,}3614$) und damit der Molenbruch auf 1 bis 2 Einheiten der dritten Dezimale bestimmt werden kann.

Die Substanzen wurden auf folgende Art gereinigt

1. Äthanol. Absoluter Alkohol (p. a. Riedel-de Haen) wurde zur Entfernung organischer Verunreinigungen in einer Hochleistungskolonne mit etwa 100 theoretischen Böden rektifiziert. Zur Entwässerung wurde das Produkt einen Tag mit Magnesiumpulver unter Rückfluß gekocht und nach dem Abdestillieren in gleicher Weise mit Kalziumspänen behandelt. Das so gereinigte Äthanol hatte folgende Eigenschaften:

Tabelle 1. *Äthanoldampfdruck*

t [°C]	P_{02} [Torr]	
	Eigene Werte	Scatchard
30	76,88	
35	102,09	102,78
40	133,51	134,09
45	172,17	172,76
50	220,01	221,18
55	279,13	279,86
60	350,59	351,32
65	436‘72	438,36
70	539,89	542,09

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1{,}3614$; Dichte: $\varrho^{25} = 0{,}78517$ g/cm³. Die Dampfdrucke (vgl. Tab. 1) sind um 0,5 bis 2,2 Torr niedriger als die von Scatchard gemessenen[1], der Brechungsindex stimmt mit den neuesten Literaturwerten[3] überein.

Die Unterschiede im Dampfdruck und der Dichte (Scatchard: $\varrho^{25} = 0{,}78562$) lassen sich durch den Wassergehalt des von Scatchard und Raymond verwendeten Alkoholes (etwa 0,2%) erklären.

[3] J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds

2. Chloroform. Zur Reinigung genügt eine Rektifikation in einer Kolonne mit 100 theoretischen Böden. Der reine Stoff hatte folgende Eigenschaften[4]:

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1{,}4460$; Dichte: $\varrho^{25} = 1{,}47884$ g/cm³; Schmelzpunkt: $Fp = -63{,}4$ °C; Dampfdrucke vgl. Tab. 2.

Tabelle 2. *Chloroformdampfdruck*

t [°C]	P_{01} [Torr] Eigene Werte	SCATCHARD
20	158,1	
25	196,7	
30	241,9	
35	296,4	295,11
40	360,6	360,28
45	436,8	433,54
50	520,4	519,18
55	618,6	617,84
60	732,3	730,14

Die Messungen des Verdampfungsgleichgewichts wurden bei 45° und 55 °C isotherm auf der äthanolreichen Seite des Systems durchgeführt; dort befand sich nach den Messungen von SCATCHARD und RAYMOND[1] das Maximum der $\ln \gamma_1$-Kurven. In den folgenden Tab. 3 und 4 sind die bei verschiedenen Zusammensetzungen der Flüssigkeit beobachteten Totaldrucke und Dampfkonzentrationen, sowie die daraus berechneten Aktivitätskoeffizienten (unter Vernachlässigung der sogenannten Realgaskorrektur) zusammengestellt:

$$\gamma_i^* = \frac{\xi_i'' \cdot P}{\xi_i' \cdot P_{0i}} \tag{1}$$

In Abb. 1 werden die eigenen Meßwerte mit denen der Autoren[1] verglichen.

Mit Berücksichtigung der Realgaskorrektur wird:

$$\ln \gamma_i = \ln \left\{ \frac{\xi_i'' \cdot P}{\xi_i' \cdot P_{0i}} \right\} + \varepsilon_i \tag{2}$$

[4] Gegenüber Literaturwerten und Angaben von G. SCATCHARD und C. L. RAYMOND zeigen sich einige Differenzen (TIMMERMANS: $n_D^{20} = 1{,}4455$; SCATCHARD: $\varrho^{25} = 1{,}47155$). Bei unserem Reinigungsverfahren und anschließender Prüfung auf Reinheit in einer Adsorbtionssäule mit Kieselgel ergaben sich keine Hinweise für eine Verunreinigung.

wobei in ε_i die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials und das reale Verhalten des Dampfes berücksichtigt werden. Es gilt in erster Nährung:

$$\varepsilon_i = \frac{B_i - V_{0i}}{RT} \cdot (P - P_{0i}) \,. \tag{3}$$

Die $\Delta \overline{G}^E$-Werte in den Tab. 6 und 7 sind aus den $\ln \gamma_i$ berechnet.

Für die Virialkoeffizienten B_i wurde der Ansatz von Redlich[5] benutzt:

$$B_i = 0{,}0867 \cdot \frac{R \cdot T_{Ki}}{P_{Ki}} - 0{,}4278 \frac{R \cdot T_{Ki}^{2,5}}{P_{Ki} \cdot T^{1,5}} \,. \tag{4}$$

Für die Stoffkonstanten wurden die in Tab. 5a angegebenen Werte benutzt und daraus nach (4) die B-Werte ermittelt (Tab. 5b).

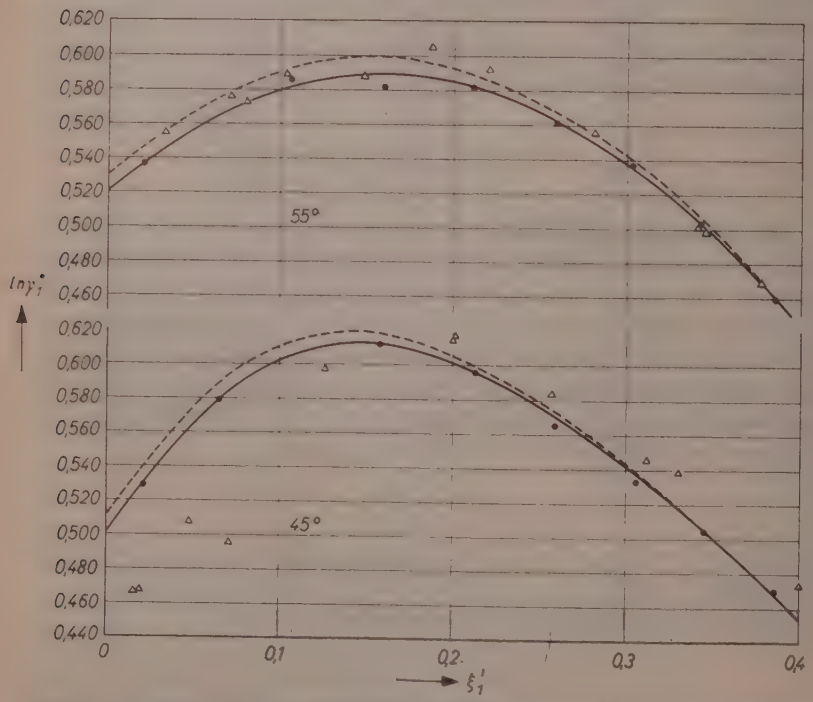


Abb. 1. $\ln \gamma_1^*$ bzw. $\ln \gamma_1$ als Funktion des Molenbruches ξ'_1; • Eigene Meßwerte ($\ln \gamma_1^*$): ▵ Meßwerte von G. Scatchard und C. L. Raymond[1] ($\ln \gamma_1^*$); — Ausgleichskurve durch die eigenen Meßwerte ($\ln \gamma_1^*$); - - - - - - Korrigierte Ausgleichskurve ($\ln \gamma_1$)

[5] O. Redlich und J. N. S. Kwong, Chem. Reviews **44** (1949) 505.

Tabelle 3. *Meßwerte bei* 45 °C

ξ_1'	ξ_1''	P	γ_1^*	γ_2^*
0,021	0,083	184,4	1,696	1,003
0,065	0,238	211,0	1,784	0,998
0,158	0,473	261,0	1,845	0,977
0,213	0,557	302,5	1,813	0,989
0,259	0,607	327,4	1,759	1,009
0,306	0,651	350,6	1,705	1,025
0,345	0,678	376,5	1,654	1,051
0,386	0,704	382,9	1,600	1,071

Tabelle 4. *Meßwerte bei* 55 °C

ξ_1'	ξ_1''	P	γ_1^*	γ_2^*
0,021	0,075	296,0	1,709	1,002
0,106	0,321	368,5	1,799	1,003
0,160	0,428	412,7	1,789	1,007
0,211	0,513	454,7	1,790	1,003
0,259	0,572	490,0	1,754	1,017
0,303	0,616	519,9	1,708	1,025
0,343	0,647	541,2	1,653	1,040
0,385	0,670	562,2	1,583	1,080

Tabelle 5a

		Chlorof.	Äthanol
T_K [°*abs.*]		533,2	516,3
P_K [*Atm*]		54,9	62,4
$V_0 \left[\frac{cm^3}{Mol}\right]$	45°	82,8	60,0
	55°	83,8	60,7

Tabelle 5b

t [°C]	$B_1 \left[\frac{cm^3}{Mol}\right]$	$B_2 \left[\frac{cm^3}{Mol}\right]$
45	− 671	− 539
55	− 637	− 513

Tabelle 6. 45 °C

ξ_1'	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	$\Delta \overline{G}^E \left[\frac{cal}{Mol}\right]$	ε_1	ε_2
0,021	+ 0,538	+ 0,0026	+ 8,4	+ 0,0096	− 0,0004
0,065	+ 0,588	− 0,0014	+ 23,0	+ 0,0086	− 0,0012
0,158	+ 0,618	− 0,0266	+ 47,4	+ 0,0064	− 0,0029
0,212	+ 0,600	− 0,0149	+ 73,0	+ 0,0051	− 0,0039
0,259	+ 0,568	+ 0,0031	+ 94,4	+ 0,0042	− 0,0047
0,306	+ 0,537	+ 0,0172	+ 112,5	+ 0,0033	− 0,0054
0,345	+ 0,505	+ 0,0409	+ 126,9	+ 0,0026	− 0,0059
0,386	+ 0,472	+ 0,0622	+ 139,0	+ 0,0021	− 0,0064

Tabelle 7. 55 °C

ξ_1'	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	$\Delta \overline{G}^E \left[\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}\right]$	ε_1	ε_2
0,021	+ 0,547	+ 0,0016	+ 8,5	+ 0,0144	− 0,0005
0,106	+ 0,596	+ 0,0005	+ 41,6	+ 0,0088	− 0,0025
0,160	+ 0,589	+ 0,0031	+ 63,1	+ 0,0073	− 0,0038
0,211	+ 0,589	− 0,0019	+ 79,8	+ 0,0058	− 0,0049
0,259	+ 0,567	+ 0,0108	+ 100,9	+ 0,0045	− 0,0060
0,303	+ 0,540	+ 0,0179	+ 114,7	+ 0,0035	− 0,0068
0,343	+ 0,506	+ 0,0318	+ 126,4	+ 0,0027	− 0,0074
0,385	+ 0,462	+ 0,0690	+ 143,3	+ 0,0020	− 0,0080

Aus den Abb. 1 und 2 ist folgendes zu entnehmen: Die $\ln \gamma_1$ — Kurven gehen bei etwa 20 Mol% Chloroform durch ein Maximum, welches sich mit steigender Temperatur verflacht. Bei dem gleichen Mischungsverhältnis hat die $\ln \gamma_2$—Kurve ein Minimum mit negativen Werten, entsprechend einem negativen Abweichen vom Raoultschen Gesetz. Bei der höheren Temperatur tritt das Minimum nur noch andeutungsweise auf, $\ln \gamma_2$ bleibt über einen größeren Mischungs-

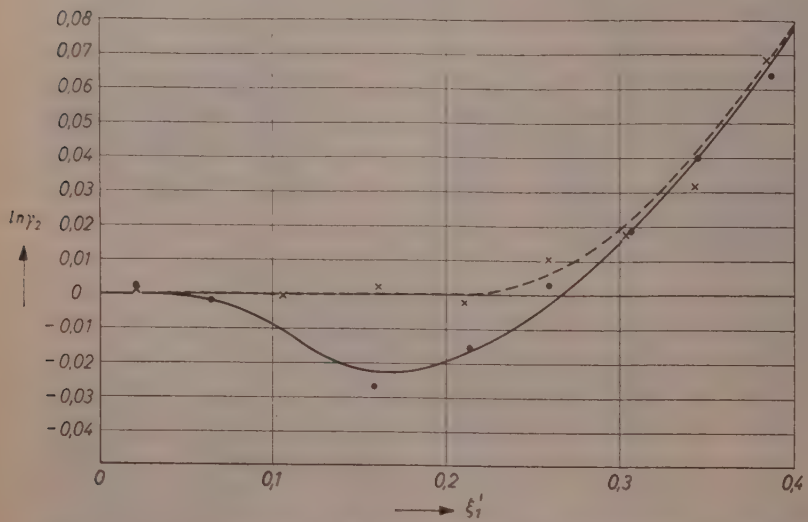


Abb. 2. $\ln \gamma_2$ als Funktion des Molenbruches ξ'_1; • Meßwerte bei 45 °C Meßtemperatur; – – Dazugehörige Ausgleichskurve; × Meßwerte bei 55 °C Meßtemperatur; - - - - - - Dazugehörige Ausgleichskurve

bereich etwa konstant bei $\ln \gamma_2 = 0$. An der Stelle der Extremwerte in $\ln \gamma_i$ zeigen die $\Delta \bar{G}^E$- und Totaldruckkurve je einen Wendepunkt.

Im Wesentlichen sind also unsere Ergebnisse die gleichen wie die von SCATCHARD. Die charakteristische Form der $ln\, \gamma_i$-Kurven bleibt auch dann erhalten, wenn für die Realgaskorrekturen ε_i eine höhere Näherung benutzt wird oder wenn an Stelle von (4) eine andere Berechnungsmethode der B_i gewählt wird. Zum Vergleich sind unsere nach REDLICH[5] berechneten B_i den Werten gegenübergestellt, die SCATCHARD und RAYMOND[1] auf anderem Wege berechneten, vgl. Tab. 8.

Tabelle 8

t [°C]	$-B_1 \left[\frac{cm^3}{Mol}\right]$	$-B_2 \left[\frac{cm^3}{Mol}\right]$	SCATCHARD, RAYMOND[1] $-B_1 \left[\frac{cm^3}{Mol}\right]$	SCATCHARD, RAYMOND[1] $-B_2 \left[\frac{cm^3}{Mol}\right]$
45	671	537	1290	960
55	637	513	1150	865

Bei Verwendung der fast doppelt so großen B_i von SCATCHARD und RAYMOND wird die $\ln \gamma_1$-Kurve nach größeren Werten verschoben; wegen des Faktors $(P - P_{01})$ am stärksten bei kleinen Chloroformkonzentrationen, ohne daß das Maximum verschwindet. Die sehr große Unsicherheit der ε_i-Werte hat infolge des kleinen Absolutwertes von ε_i (verglichen mit dem Wert von $\ln \gamma_i$) nur einen relativ schwachen Einfluß auf die Kurvenform von $\ln \gamma_i$. Immerhin wird die Genauigkeit der Angabe von Aktivitätskoeffizienten dadurch auf $\pm 1{,}5\,\%$ begrenzt. Bei höheren Ansprüchen muß neben der Messung des Verdampfungsgleichgewichts eine experimentelle Bestimmung des 2. Virialkoeffizienten der Dämpfe der reinen Stoffe und der Mischungen vorgenommen werden.

Die Messungen von SCATCHARD und RAYMOND[1] bei 35°, 45° und 55°C wurden nach dem Kriterium von HERINGTON[6] auf ihre thermodynamische Konsistenz geprüft, wobei unsere ε_i-Werte benutzt wurden:

$$I = RT \cdot \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} d\xi_1 = RT \int_0^1 \left(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*}\right) d\xi_1 = 0 \qquad (5)$$

[6] E. F. G. HERINGTON, Nature [London] **160** (1947) 610.

Die Werte des Integrals I sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Tabelle 9

t [°C]	$I\left[\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}\right]$	$RT\int_0^1(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\,d\xi_1$
35	− 3,3	+ 4,6
45	− 4,9	+ 5,2
55	− 8,6	+ 6,4

Gleichung (5) wird im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt.

Herrn Prof. Dr. W. Jost danken wir für anregende Diskussionen und wohlwollendes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung dieser Arbeit.

Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie. Neue Folge, Bd. 9, S. 285—299 (1956)

Die Sulfochlorierung des Heptans mit Hilfe von ^{60}Co-Gamma-Strahlen

Von

ARNIM HENGLEIN und HANS URL

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 9. 7. 56)

Unter dem Einfluß von Gamma-Strahlen auf ein Gemisch von Heptan, Schwefeldioxyd und Chlor werden organische Sulfonsäurechloride gebildet. Die Reaktion verläuft wie die photochemische Sulfochlorierung über Radikalketten. Die Auslösung erfolgt durch freie Radikale, die bei der Zersetzung des Heptans im Verlauf von Ionisations- und Anregungsakten durch frei gemachte Compton-Elektronen entstehen. Oberhalb $10^4 \cdot h$ ist die Geschwindigkeit der Reaktion intensitätsunabhängig; unterhalb ca. $2 \cdot 10^3 \cdot h$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Wurzel aus der Intensität proportional. Neben der Sulfochlorierung findet die Chlorierung des Heptans statt, wobei die relativen Häufigkeiten der beiden Prozesse von der Intensität der Gamma-Strahlung und der Zusammensetzung des eingeleiteten SO_2-Cl_2-Gasgemisches abhängen. Die Sulfochlorierung des Heptans wird auch in CCl_4-Lösungen durch Gamma-Strahlen ausgelöst.

Der G-Wert der Reaktion hängt von der Intensität der Gamma-Strahlung, der Reaktionszeit, und von der Zusammensetzung des eingeleiteten Gasgemisches ab. Es wurden G-Werte gefunden, die größer als die der bisher bekannten strahlenchemischen Kettenreaktionen sind, weshalb die Sulfochlorierungsreaktion für die technische Anwendung ionisierender Strahlen besonders geeignet erscheint.

Einleitung

Bei chemischen Reaktionen, die unter dem Einfluß ionisierender Strahlen auf organische Substanzen zustande kommen, treten häufig freie Radikale auf, die im Verlauf von Anregungs- und Ionisationsakten gebildet werden. Von besonderem Interesse sind hierbei Prozesse, die als Kettenreaktionen verlaufen; so sind Polymerisationen im gasförmigen[1], flüssigen[2] und festen Zustand[3], ferner Reaktionen an

[1] J. G. LEWIS, J. J. MARTIN und L. C. ANDERSON, Chem. Engng. Progr. 50 (1954) 249.

[2] A. CHAPIRO, J. Chim. physique 47 (1950) 747; 47 (1950) 764.

[3] A. HENGLEIN und R. SCHULZ, Z. Naturforsch. 9b (1954) 617; R. SCHULZ, A. HENGLEIN, H. E. v. STEINWEHR und H. U. BAMBAUER, Angew. Chem. 67 (1955) 232.

Makromolekeln[4], und die Chlorierung aromatischer Verbindungen[5] unter dem Einfluß von Gamma-Strahlen eingehend untersucht worden. Wir haben Untersuchungen über die Chlorierung, Oxydation, Sulfochlorierung und Sulfoxydation von Kohlenwasserstoffen durch Gamma-Strahlen angestellt. Einige dieser Prozesse, die sich bekanntlich durch Licht oder UV-Licht einleiten lassen, werden photochemisch in technischem Ausmaße durchgeführt; es zeigte sich, daß viele dieser Reaktionen unter dem Einfluß von intensiven Gamma-Strahlen mit großer Geschwindigkeit ablaufen, so daß hier die technische Verwendung solcher Strahlen prinzipiell möglich erscheint.

Die Anwendung ionisierender Strahlung zur Auslösung chemisch-technischer Reaktionen ist in zweifacher Hinsicht aussichtsreich: Einmal wäre hierdurch die Möglichkeit einer nutzbringenden Verwendung radioaktiver Abfallstoffe von Atomreaktoren gegeben. Andererseits verlaufen Reaktionen, die durch Gamma-Strahlen ausgelöst werden, in vielen Fällen unter günstigeren Bedingungen als die entsprechenden Photo-Reaktionen: Wegen des hohen Durchdringungsvermögens dieser Strahlen können Reaktionen in abgeschlossenen, selbst dickwandigen, Gefäßen in regelbarer Weise von außen eingeleitet werden, das Reaktionsgut läßt sich besser durchleuchten als durch Licht, und eine spezifische Strahlenabsorption durch gebildete Reaktionsprodukte oder Verunreinigungen wird vermieden.

Im folgenden wird über Versuche zur Sulfochlorierung des Heptans mit Hilfe von ^{60}Co-Gamma-Strahlen berichtet. Untersuchungen über die Kinetik der photochemischen Sulfochlorierung des Heptans sind bisher nur für verdünnte Lösungen in CCl_4 von SCHUMACHER und STAUFF[6] beschrieben worden. In diesem Falle erfolgt der Kettenstart durch freie Chloratome, die durch Dissoziation des gelösten Chlors unter der Lichteinwirkung entstehen:

Startreaktion: $$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl\cdot \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Das Kettenwachstum erfolgt über den Zyklus der Reaktionen (2)—(4):

$$Cl\cdot + C_7H_{16} \rightarrow HCl + C_7H_{15}\cdot \qquad \text{(Gl. 2)}$$

Kettenwachstum: $$C_7H_{15}\cdot + SO_2 \rightarrow C_7H_{15}SO_2\cdot \qquad \text{(Gl. 3)}$$

$$C_7H_{15}SO_2\cdot + Cl_2 \rightarrow C_7H_{15}SO_2Cl + Cl\cdot \qquad \text{(Gl. 4)}$$

[4] A. HENGLEIN und M. BOYSEN, Makromolekulare Chem. **20** (1956) 83.

[5] D. E. HARNER, J. S. MARTIN und L. C. ANDERSON, J. Chim. physique **52** (1955) 667.

[6] H.-J. SCHUMACHER und J. STAUFF, Angew. Chem. **55** (1942) 341.

bis der Abbruch durch Kombination zweier Chloratome zustandekommt:

Kettenabbruch: $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$ (Gl. 5)

Für die Geschwindigkeit der Sulfochlorierung in verdünnten CCl_4-Lösungen fanden SCHUMACHER und STAUFF die Beziehung:

$$-\frac{d\,[Cl_2]}{d\,t} = k\cdot\sqrt{J}\cdot[C_7H_{16}] \qquad \text{(Gl. 6)}$$

(J = absorbierte Lichtmenge). Dabei kommt die $\sqrt{J}$-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit durch die gegenseitige Desaktivierung der Radikalketten nach (5) zustande; ferner weist Gl. 6 darauf hin, daß Reaktion (2) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Kettenwachstums ist, während (3) und (4) so rasch verlaufen, daß die Geschwindigkeit der Sulfochlorierung in verdünnten Lösungen weitgehend unabhängig von den Konzentrationen des gelösten Schwefeldioxyds und Chlors ist.

Experimentelles

Durchführung der Bestrahlungsversuche:

Die Untersuchungen wurden mit einem ^{60}Co-Präparat, dessen Aktivität 71 Curie betrug, durchgeführt. Die Strahlen-Quelle bestand aus zwei Kobalt-Zylindern von je 13 mm Länge und 12,5 mm Durchmesser, die sich übereinandergestellt in einem metallischen Halter F befanden, der in Abb. 1 u. 2 skizziert ist. Dieser Halter war Teil einer Führungsvorrichtung, die es gestattet, die Quelle in einer Röhre, die in einen Klotz aus Schwerspatbeton eingelassen ist, in vertikaler Richtung zu verschieben. Bei der Vorbereitung eines Bestrahlungsversuches befand sich die Quelle am unteren Ende der Röhre bzw. des Betonklotzes in einer Position, die 2,50 m unter dem Erdboden lag. Auf dem Betonsockel, der 50 cm aus dem Erdboden herausragte, wurde das Bestrahlungsgefäß in reproduzierbarer Weise montiert und die erforderlichen Anschlüsse zur Gaszuführung und -ableitung, zur Wasserkühlung und elektrischen Temperaturmessung hergestellt. Zur Bestrahlung wurde die Quelle in eine reproduzierbare Position aus dem Betonklotz herausgezogen. Diese Regelung der Position der Quelle sowie die Einleitung der Gase erfolgten durch Fernbedienung hinter dicken Betonwänden, die den Beobachter vor der durchdringenden Strahlung des Kobaltpräparates schützten.

Die verwendeten Bestrahlungsgefäße sind in Abb. 1, 2 u. 3 wiedergegeben:

Das Gefäß nach Abb. 1 diente zur Durchführung der Sulfochlorierung ohne Kühlung. Das Gefäß war hergestellt aus zwei ineinander zentrierten Glasrohren, die an ihren Enden jeweils verschmolzen waren. 40 cm³ des Kohlenwasserstoffs K befanden sich in dem Raum zwischen den beiden Glasrohren. Die Zuleitung des Chlor-Schwefel dioxyd-Gemisches G_1 erfolgte durch das

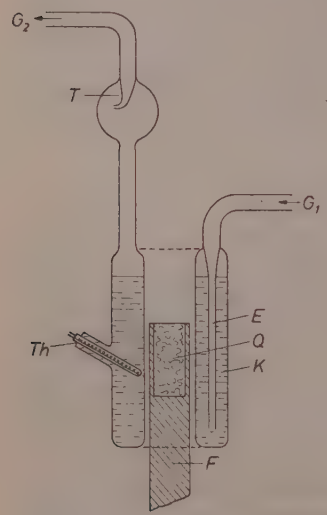


Abb. 1. Querschnitt des Bestrahlungsgefäßes 1

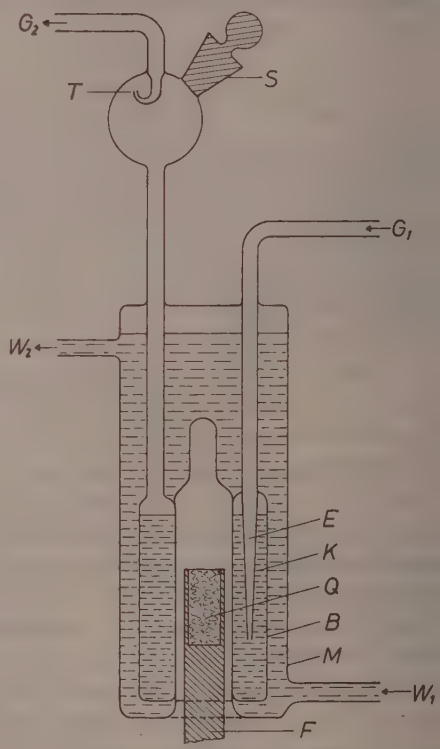


Abb. 2. Bestrahlungsgefäß 2

eingeschmolzene Einleitrohr E, die Abgase entwichen bei G_2, wobei der Tropfenfänger T mitgerissene Teile des Kohlenwasserstoffs zurückhielt. Das Gefäß wurde so montiert, daß sich die Strahlenquelle Q in der Führungsvorrichtung F in das freie Zentrum des Bestrahlungsgefäßes schob, wie dies in Abb. 1 angedeutet ist. Das Reaktionsgemisch umgab somit die Quelle, so daß die radial nach allen Seiten austretende Strahlung weitgehend ausgenutzt wurde. Mit Hilfe des eingekitteten

Widerstandsthermometers Th wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches verfolgt.

Die Gefäße 2 und 3 dienten zur Durchführung der Reaktion bei konstanter Temperatur. Das Bestrahlungsgefäß B nach Abb. 2, das 50 cm³ des Kohlenwasserstoffs K enthielt, besitzt dieselbe Form wie das Gefäß nach Abb. 1. Die Bestrahlung erfolgt wieder durch die in das Zentrum des Gefäßes eingeschobene Quelle Q. E ist die Einleitung für das Frischgas G_1, G_2 die Austrittsstelle der Abgase, die zuvor den Tropfenfänger T passierten. Der Schliffverschluß S erleichterte die Füllung und Entleerung des Gefäßes. Dieses wird von dem angeschmolzenen Kühlmantel M umgeben, der die Anschlüsse W_1 und W_2 zur Ein- und Ableitung des durch einen Thermostaten temperierten Kühlwassers besitzt. Während Gefäß 2 für Versuche bei hoher Strahlungsintensität diente, wurde Gefäß 3 für Versuche bei kleinen Intensitäten verwendet, indem es in verschiedenen Abständen von der Quelle montiert wurde. Dabei gelangte die Strahlung in das mit 20 cm³ des Kohlenwasserstoffs K gefüllte Gefäß B nach Abb. 3 nach Durchquerung des Kühlwassers, das sich zwischen B und dem angeschmolzenen Kühlmantel M befand.

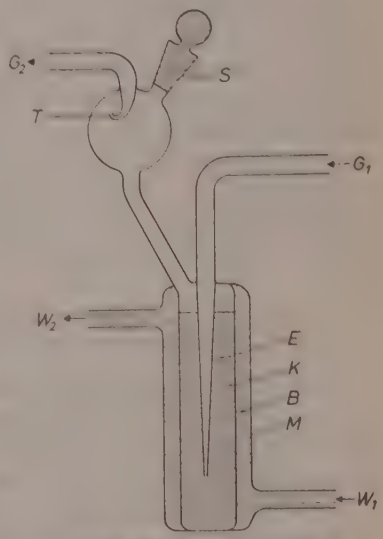


Abb. 3. Bestrahlungsgefäß 3

Intensitätsbestimmungen wurden mit Hilfe des Fe^{II}-Dosimeters durchgeführt ($Ge[Fe^{III}] = 15{,}6$ Molekeln pro 100 eV absorbierter Energie).

Das eingeleitete Chlor und Schwefeldioxyd passierten vor ihrer Mischung je einen Strömungsmesser und eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche. Bei jedem Versuch wurde das Reaktionsgefäß durch 10 min langes Durchleiten des Gasgemisches vor der Bestrahlung von Sauerstoff befreit. Nach der Bestrahlung wurde während 10 min Stickstoff durch das Reaktionsgefäß geleitet, um die Reaktionsflüssigkeit von letzten Spuren der eingeleiteten Gase

bzw. gebildeten Chlorwasserstoffs zu befreien. Die Bestrahlungen erfolgten im Dunkeln. Es wurde festgestellt, daß das verwendete spektroskopisch reine Heptan im Dunkeln bei Abwesenheit von Gamma-Strahlen durch Cl_2-SO_2-Gemische nicht sulfochloriert wird.

Analytisches:

Proben der erhaltenen Reaktionsprodukte wurden zur Bestimmung ihres Schwefel- und Chlorgehaltes mit Natriumperoxyd aufgeschlossen und das gebildete SO_4^{--} bzw. Cl^- gravimetrisch bestimmt. Als „Säurezahl" wird im folgenden der in der Kälte mit KOH titrierbare Anteil der Reaktionsprodukte angegeben, der auf gebildete Säuren und Sulfurylchlorid zurückzuführen ist. Proben der Reaktionsprodukte wurden ferner durch Kochen mit alkoholischer KOH verseift; die zwischen der hierbei erhaltenen Gesamt-Verseifungszahl und der Säurezahl bestehende Differenz, die im folgenden als „Verseifungszahl" bezeichnet wird, diente neben dem Schwefelgehalt der Produkte als Maß für die Menge gebildeter organischer Sulfonsäurechloride.

Äußerer Ablauf der Reaktion und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

Beim Einleiten eines Cl_2-SO_2-Gemisches in Heptan tritt keine Temperaturerhöhung der Flüssigkeit ein und die Farbe der Lösung ist gelb. Bei Bestrahlung mit Gamma-Strahlen tritt sofort eine Zunahme der Temperatur ein. Die Lösung wird sofort entfärbt; dies weist darauf hin, daß das gesamte eingeleitete Chlor verbraucht wird und daß die stationär sich einstellende Chlorkonzentration in dem Gemisch sehr klein ist. Die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit steigt zunächst rasch an, um dann langsamer einem Wert zuzustreben, bei dem Gleichgewicht zwischen der durch die Reaktion erzeugten und der an die Umgebung des Gefäßes abgeführten Wärme erreicht wird (Abb. 4). Bei längerer Reaktionszeit erfolgt eine langsame Abnahme der Temperatur, die auf eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitender Sulfochlorierung schließen läßt. Das Volumen der Reaktionsflüssigkeit nimmt nur mäßig zu, jedoch erfolgt eine rasche Zunahme der Dichte mit steigender Reaktionsdauer (Tab. 3).

Aus Tab. 1 ist zu entnehmen, daß die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte von dem Mischungsverhältnis des Schwefeldioxyds und Chlors im Frischgas abhängig ist. Das Molverhältnis Cl/S der Reaktionsprodukte ist immer größer als der theoretische Wert 1,00. Je

größer der Überschuß des Schwefeldioxyds im Frischgas ist, desto besser wird das Cl/S-Verhältnis der Produkte, wobei oberhalb eines Mischungsverhältnisses $SO_2 : Cl_2 = 1{,}3$ keine wesentliche Verbesserung durch weiteren SO_2-Überschuß mehr erzielt wird; zu einem ähnlichen

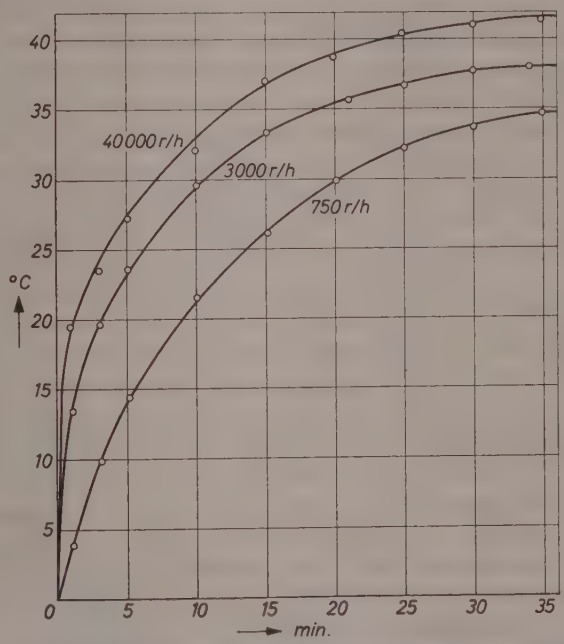


Abb. 4. Temperaturzunahme der Reaktionsflüssigkeit in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei verschiedenen Intensitäten

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Sulfochlorierung von der Zusammensetzung des eingeleiteten Cl_2-SO_2-Gemisches*

Intensität: 48 000 *r/h*. Gefäß: 3. Bestrahlungszeit: 15 min. Geschwindigkeit der Chloreinleitung: 5 *l/h* in 20 cm³ Heptan

Frischgas: Molverhältnis $Cl_2 : SO_2$	Reaktionsprodukt Molverhältnis* Cl/S
1 : 1	2,34
1 : 1,3	1,74
1 : 1,5	1,67
1 : 2	1,48

* theoretisch: 1,00

Ergebnis kamen KROEPELIN und Mitarbeiter[7] bei der photochemischen Sulfochlorierung des Hexans. Die Umsätze, die aus dem Schwefelgehalt der Reaktionsprodukte errechnet werden, stimmen mit den aus den Verseifungszahlen errechneten befriedigend überein (Tab. 2 u. 3). Infolgedessen ist anzunehmen, daß der überschüssige Chlorgehalt der Reaktionsprodukte durch schwer verseifbare gebildete Chlorderivate des Heptans zustandekommt. Neben der Sulfochlorierung verläuft

Tabelle 2. *Analyse der bei verschiedenen Intensitäten erhaltenen Produkte*
Bestrahlungszeit: 15 min. Gefäß: 3. Geschwindigkeit der Gaseinleitung*: 5 *l/h* in 20 cm³ Heptan. Verhältnis $SO_2 : Cl_2$ = 1,5 : 1. Temperatur: 25 °C

Intensität *r/h*	% Umsatz errechnet aus Verseifung	% Umsatz errechnet aus *S*-Gehalt	Molverhältnis *Cl/S*
48000	47,1	45,5	1,5
12400	40,1	37,9	1,7
3050	32,2	32,4	1,9
750	23,4	20,6	2,3

* Die Zahlen beziehen sich auf das Chlor als die im Unterschuß befindliche Komponente des Frischgases.

Tabelle 3. *Sulfochlorierung in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer*
Intensität: 245000 *r/h*. Geschwindigkeit der Gaseinleitung: 10 *l/h* in 50 cm³ Heptan. Verhältnis $SO_2 : Cl_2$ = 1,5 : 1. Temperatur: 25 °C. Gefäß: 2

Zeit [min]	Dichte	mg *KOH/g* Säurezahl	mg *KOH/g* Verseif.-zahl**	% Umsatz* berechnet aus Verseifung	% Umsatz* berechnet aus *S*-Gehalt	Chlorverbrauch für Sulfochlorierung in % des eingeleiteten Chlors	$G(SO_2Cl)$ ***
0	0,683						
10	0,757	2,2	134	23,6	21,2	100	$5{,}8 \cdot 10^4$
30	0,908	1,6	343	60,7	61,4	80	$3{,}9 \cdot 10^4$
60	1,113	32	520	92,0	86,4	50	$1{,}8 \cdot 10^4$
90	1,139	72	520	92,0	100	< 25	$< 0{,}8 \cdot 10^4$

* 100% Umsatz: 1 SO_2Cl-Gruppe pro Mol. Heptan

** Bei 100% Umsatz: 566.

*** Zahl der eingeführten Sulfochlorid-Gruppen pro 100 eV absorbierter Energie.

[7] H. KROEPELIN, A. F. v. EBERSTEIN, W. FREISS, G. KÄBISCH und W. OPITZ Angew. Chem. **64** (1952) 273.

offenbar die Chlorierung des Heptans, indem in Konkurrenz zu Reaktion (3) des Kettenwachstums der Sulfochlorierung

$$C_7H_{15}\cdot + SO_2 \rightarrow C_7H_{15}SO_2\cdot$$

die Reaktion (7)

$$C_7H_{15}\cdot + Cl_2 \rightarrow C_7H_{15}Cl + Cl\cdot \qquad \text{(Gl. 7)}$$

abläuft, die zur Chlorierung des Heptans führt.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß das Molverhältnis Cl/S der Reaktionsprodukte ferner von der Intensität abhängig ist, bei der die Reaktion abgelaufen war. Das Ansteigen des Cl/S-Verhältnisses zeigt, daß mit sinkender Intensität die Chlorierung des Heptans gegenüber der Sulfochlorierung immer mehr bevorzugt wird. Dieses Ergebnis stimmt mit entsprechenden Befunden von Kroepelin und Mitarbeitern[7] über die Photo-Sulfochlorierung des Hexans überein.

Zwischen den durch Gamma-Strahlen und den durch Licht eingeleiteten Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Schwefeldioxyd und Chlor bestehen also in bezug auf den äußeren Ablauf der Reaktion und die Natur der gebildeten Produkte keine nennenswerten Unterschiede. Die Analysen der mit Hilfe von Gamma-Strahlen erhaltenen Produkte zeigen, daß als Hauptbestandteil organische Sulfochloride gebildet werden; dies konnte durch ultrarotspektroskopische Untersuchung der durch alkalische Verseifung der Reaktionsprodukte erhaltenen Stoffe bestätigt werden, die die für die Salze der Sulfonsäuren typischen Absorptionsbanden aufweisen. Es ist deshalb der Schluß zu ziehen, daß das Kettenwachstum der durch Gamma-Strahlen induzierten Sulfochlorierung in derselben Weise gemäß (2)—(4) erfolgt wie bei der photochemischen Reaktion.

Die Abhängigkeit des Cl/S-Verhältnisses der Reaktionsprodukte von der Intensität nach Tab. 2 sei folgendermaßen interpretiert: Führt man die Reaktion mit Schwefeldioxyd im Überschuß im Frischgas durch, so wird die SO_2-Konzentration der Reaktionsflüssigkeit unabhängig von der Geschwindigkeit der Reaktion immer relativ groß sein. Die in der Lösung stationär sich einstellende Chlorkonzentration, die durch das Gleichgewicht zwischen der Geschwindigkeit der Gaszuleitung und der Geschwindigkeit des Chlorverbrauchs durch die Reaktion bestimmt wird, ist äußerst gering, wie dies an der farblosen Reaktionsflüssigkeit bereits äußerlich erkennbar ist. Je höher die stationäre Chlorkonzentration in dem reagierenden System ist, desto häufiger werden die intermediär entstehenden Heptyl-Radikale durch das

Chlor nach (7) abgefangen, bevor sie mit einer SO_2-Molekel nach (3) reagieren. Die stationäre Chlorkonzentration wird nun durch die Geschwindigkeit der Reaktion, d. h. durch die Intensität der Strahlung, beeinflußt; und zwar wird die stationäre Cl_2-Konzentration bei gleicher Geschwindigkeit der Zuführung des Frischgases um so größer, je geringer die Intensität und somit der Chlorverbrauch ist.

Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer und Intensität

Versuche über die Abhängigkeit der Sulfochlorierung von der Reaktionsdauer bei hoher Strahlenintensität sind in Tab. 3 zusammengestellt. Während der ersten Zeit der Reaktion wird das eingeleitete Chlor völlig umgesetzt; bei Umsätzen über 50% nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion allmählich ab, so daß nicht mehr das gesamte Frischgas verbraucht wird. Die Säurezahl der Reaktionsprodukte ist zunächst sehr klein. Erst bei Annäherung an 100%igen Umsatz, bei dem im Mittel eine Sulfochlorid-Gruppe in eine Heptanmolekel eingeführt ist, steigt die Säurezahl rasch an, während die Verseifungszahl praktisch konstant bleibt. Es ist hieraus zu schließen, daß nach 100%iger Sulfochlorierung die weitere Einführung von SO_2Cl-Gruppen entweder überhaupt nicht erfolgt oder nur mit sehr geringer Geschwindigkeit. Dafür kommt es zunehmend zur Entstehung leicht verseifbarer Produkte; der größte Teil des umgesetzten Frischgases wird bei langer Reaktionszeit offenbar zur Bildung von Sulfurylchlorid verwendet.

Der G-Wert der Reaktion (Zahl der pro 100 eV absorbierter Energie eingeführten SO_2Cl-Gruppen) nimmt mit steigender Reaktionsdauer ab; diese Abnahme erfolgt rascher als die der Reaktionsgeschwindigkeit, da die Strahlenabsorption wegen der rasch ansteigenden Dichte der Reaktionsflüssigkeit größer wird.

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Intensität der Gamma-Strahlung ist in Tab. 4 und Abb. 5 zu entnehmen. Bei Intensitäten oberhalb 10^4 Röntgen/Stunde ist die Geschwindigkeit der Reaktion so groß, daß das gesamte eingeleitete Frischgas verbraucht wird. In diesem Bereich wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfochlorierung nur durch die Geschwindigkeit der Zuführung des Cl_2-SO_2-Gemisches bestimmt. Mit kleiner werdender Intensität nimmt der Umsatz allmählich ab; er ist bei Intensitäten unterhalb etwa 2000 Röntgen/Stunde proportional der Wurzel aus der Strahlenintensität. Dies weist

darauf hin, daß der Kettenabbruch wie bei der Photo-Reaktion durch gegenseitige Desaktivierung aktiver Zwischenkörper der Radikalketten zustande kommt.

Der G-Wert ist dementsprechend bei hohen Intensitäten umgekehrt proportional der Intensität, und bei kleinen Intensitäten umgekehrt proportional der Wurzel aus der Intensität. Die in Tab. 4 angeführten G-Werte sind außerordentlich hoch und zeigen, daß die

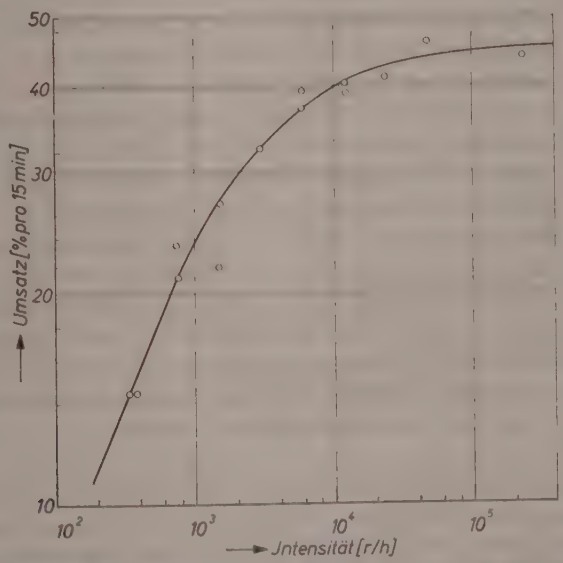


Abb. 5. Umsatz in Abhängigkeit von der Intensität der Gamma-Strahlung. (Versuchsbedingungen wie in Tab. 4; logarithmische Auftragung)

Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen eine Reaktion ist, die durch Gamma-Strahlen besonders wirksam ausgelöst wird.

Zwischen der mittleren Kettenlänge n der Radikalketten und dem G-Wert der Sulfochlorierung besteht die Beziehung:

$$n = \frac{G(SO_2Cl)}{G_R} \qquad \text{(Gl. 8)}$$

wobei G_R die Zahl der pro 100 eV absorbierter Energie erzeugten kettenauslösenden Teilchen ist.

Zwischen der durch Licht und der durch Gamma-Strahlen induzierten Reaktion besteht ein wesentlicher Unterschied in bezug auf die Art

der Absorption der eingestrahlten Energie. Bei der Lichtreaktion erfolgt die Absorption der Strahlung ausschließlich durch das im Kohlenwasserstoff gelöste Chlor, so daß in diesem Fall die Startreaktion ausschließlich in der Bildung von Chloratomen gemäß Gl. (1) besteht. Die Absorption der Gamma-Strahlung erfolgt jedoch durch alle Komponenten des Heptan-Chlor-Schwefeldioxyd-Gemisches, indem die Gamma-Strahlen aus ihnen Compton-Elektronen frei machen, die bei ihrer Abstoppung bei Durchqueren des Reaktionsgemisches kettenauslösende Teilchen durch Ionisations- und Anregungsakte erzeugen. Sowohl an der Bildung dieser Compton-Elektronen als auch an ihrer Abstoppung sind die drei Komponenten des Reaktionsgemisches nach Maßgabe ihrer Konzentration beteiligt, wobei ihre spezifische Wirksamkeit (Massenabsorptionskoeffizient) etwa gleich groß ist. Da die Konzentrationen der Gase gegenüber der Konzentration des Heptans im Reaktionsgemisch vernachlässigbar klein sind, erfolgt die Absorption der Gamma Strahlung und die Abstoppung der gebildeten Compton-Elektronen praktisch nur durch den Kohlenwasserstoff. Infolgedessen sind nicht die durch Dissoziation von Chlormolekeln entstehenden Atome, sondern die durch Zersetzung des Kohlenwasserstoffs gebildeten freien Radikale als auslösende Teilchen der Sulfochlorierung anzusehen; maßgebend für die Geschwindigkeit der Startreaktion ist somit die strahlenchemische Zersetzbarkeit des Kohlenwasserstoffs.

Der G_R-Wert des n-Heptans beträgt 8,1[8]. Das bei unseren Versuchen verwendete Heptan war ein Gemisch verschiedener Isomeren. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß sein G_R-Wert wesentlich von dem des n-Heptans abweicht, denn die G_R-Werte der gesättigten Kohlenwasserstoffe liegen eng nebeneinander (n-Oktan : 9,35[8]; Cyklohexan : 11,7[8]; n-Hexan : 10,9[9]). Die in Tab. 4 angegebenen Kettenlängen wurden deshalb nach Gl. 8 für einen G_R-Wert von 10 errechnet.

Diese Werte für die Kettenlänge erscheinen durchaus plausibel für eine in Lösung verlaufende Radikalkettenreaktion. Wollte man daran festhalten, daß die Auslösung der Gamma-Strahlen induzierten Sulfochlorierung wie bei der Photo-Reaktion durch freie Chloratome zustandekommt, so würde man wegen des geringen Beitrags des gelösten

---

[8] L. BOUBY, A. CHAPIRO, M. MAGAT, E. MIGIRDICYAN, A. PREVOT-BERNAS, L. REINISCH und J. SEBBAN, „Peaceful uses of atomic energy. Proc. Int. Conf. Geneva, August 1955", united nations, Vol. VII, 526.

[9] F. H. KRENZ, Nature **176** (1955) 1113.

Tabelle 4. *Umsatz der Sulfochlorierung in Abhängigkeit von der Intensität der γ-Strahlung.* Bestrahlungszeit: 15 min. Gefäß: 3. Temperatur: 25 °C. Geschwindigkeit der Gaseinleitung: 5 *l/h* in 20 cm³ Heptan. Verhältnis $SO_2 : Cl_2 = 1{,}5 : 1$

Abstand von der Quelle [cm]	Intensität [*r/h*]	Dichte	Umsatz [%]	$G(SO_2Cl)$	Kettenlänge *
4,0	48000	0,869	47,1	$3{,}7 \cdot 10^5$	$3{,}7 \cdot 10^4$
4,0	48000	0,859	46,8	$3{,}6 \cdot 10^5$	$3{,}6 \cdot 10^4$
5,6	24300	0,848	41,5	$6{,}5 \cdot 10^5$	$6{,}5 \cdot 10^4$
8,1	12400	0,837	40,1	$1{,}2 \cdot 10^6$	$1{,}2 \cdot 10^5$
8,1	12400	0,824	38,9	$1{,}2 \cdot 10^6$	$1{,}2 \cdot 10^5$
11,4	6100	0,845	39,7	$2{,}5 \cdot 10^6$	$2{,}5 \cdot 10^5$
11,4	6100	0,828	36,7	$2{,}3 \cdot 10^6$	$2{,}3 \cdot 10^5$
16,0	3050	0,817	32,2	$4{,}0 \cdot 10^6$	$4{,}0 \cdot 10^5$
22,7	1500	0,796	26,8	$6{,}9 \cdot 10^6$	$6{,}9 \cdot 10^5$
22,7	1500	0,774	21,9	$5{,}8 \cdot 10^6$	$5{,}8 \cdot 10^5$
32,0	750	0,778	23,4	$1{,}2 \cdot 10^7$	$1{,}2 \cdot 10^6$
32,0	750	0,772	21,0	$1{,}1 \cdot 10^7$	$1{,}1 \cdot 10^6$
45,3	375	0,741	14,3	$1{,}5 \cdot 10^7$	$1{,}5 \cdot 10^6$
45,3	375	0,737	14,3	$1{,}5 \cdot 10^7$	$1{,}5 \cdot 10^6$

* Errechnet für G (Startreaktion) $= G_R$(Heptan) $= 10$.

Tabelle 5. *Sulfochlorierung des Heptans in CCl_4-Lösung.* Gefäß: 3. Geschwindigkeit der Gaseinleitung: 5 *l/h* in 20 cm³ Heptan-CCl_4-Gemisch. Verhältnis $SO_2 : Cl_2 = 1{,}5 : 1$. Temperatur: 25 °C

Intensität [*r/h*]	Bestrahlung [min]	Heptan-Gehalt der Lösung		Umsatz	
		in Vol.%	in Mol/l	in % des eingesetzten Heptans	in Mol/l
48000	15	100	6,83	47	3,2
		80	5,46	51	2,8
		50	3,41	82	2,8
		20	1,37	144	2,0
750	30	100	6,83	18	1,2
		90	6,15	17	1,1
		80	5,46	24	1,3
		50	3,41	47	1,6
		20	1,37	96	1,3

Chlors zur Absorption der Strahlung Kettenlängen errechnen, die mit Werten zwischen 10^8 und 10^9 unwahrscheinlich hoch sind.

Die Versuchsergebnisse stehen demnach in Einklang mit folgendem Reaktionsschema für die durch Gamma-Strahlen ausgelöste Sulfochlorierung des Heptans:

Kettenstart:

$$C_7H_{16} \rightarrow 2\,R\cdot \; (R\cdot = \text{Alkylradikal oder } H\text{-Atom})$$

$$R\cdot + SO_2 \rightarrow RSO_2\cdot$$

$$RSO_2\cdot + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + Cl\cdot$$

oder

$$R\cdot + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl\cdot$$

Kettenwachstum:

$$Cl\cdot + C_7H_{16} \rightarrow HCl + C_7H_{15}\cdot$$

$$C_7H_{15}\cdot + SO_2 \rightarrow C_7H_{15}SO_2\cdot$$

$$C_7H_{15}SO_2\cdot + Cl_2 \rightarrow C_7H_{15}SO_2Cl + Cl\cdot$$

Kettenabbruch:

$$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$$

Sulfochlorierung in CCl_4-Lösung

Bei Bestrahlung von reinem Tetrachlorkohlenstoff, durch den ein SO_2-Cl_2-Gemisch geleitet wird, findet keine Temperaturerhöhung statt und es werden keine schwefelhaltigen Reaktionsprodukte gebildet. In Heptan-Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen steigt unter diesen Bedingungen die Temperatur sofort an, und man findet nach der Bestrahlung schwefelhaltige Reaktionsprodukte, die durch die Sulfochlorierung des Heptans in Lösung entstanden sind. Bei der Gamma-Strahlen induzierten Sulfochlorierung spielt der Tetrachlorkohlenstoff keineswegs die Rolle des inerten Lösungsmittels, das — wie im Falle der Lichtreaktion — durch die Strahlung nicht zersetzt wird. Der Tetrachlorkohlenstoff bewirkt wegen seiner hohen Dichte eine stärkere Strahlenabsorption des Systems, ferner ist seine strahlenchemische Zersetzlichkeit[8] wesentlich größer als die des Heptans, so daß in seiner Anwesenheit die auslösenden Radikale in größerer Menge erzeugt werden. Man sollte deshalb erwarten, daß die Gamma-Strahlen induzierte Sulfochlorierung durch Tetrachlorkohlenstoff sensibilisiert wird.

Eine solche Sensibilisierung ließ sich noch nicht mit Sicherheit nachweisen. Aus den Versuchen in Tab. 5 entnimmt man, daß die Geschwindigkeit der Sulfochlorierung in Heptan-Tetrachlorkohlenstoff-Mischungen bis zu 20 Vol.% Heptan herab praktisch konstant ist. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit der Formel (6) nach SCHUMACHER und

STAUFF überein, wonach die Geschwindigkeit der Sulfochlorierung der Heptankonzentration proportional sein sollte. Nun beschränkten sich die Untersuchungen dieser Autoren auf verdünnte Lösungen. Leider liegen noch keine Versuche über die photochemische Sulfochlorierung des Heptans in konzentrierten CCl_4-Lösungen vor, so daß vorerst noch keine Entscheidung darüber getroffen werden kann, ob die weitgehende Konzentrationsunabhängigkeit des Umsatzes nach Tab. 5 auf eine sensibilisierende Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs oder auf die Kinetik der Reaktion in Lösung zurückzuführen ist.

Zur Frage der technischen Anwendbarkeit der Gamma-Strahlen-Sulfochlorierung

Der außerordentlich große G-Wert der durch Gamma-Strahlen induzierten Sulfochlorierung sowie die über einen weiten Bereich der Intensität unabhängige Ausbeute der Reaktion lassen die Durchführung dieses Prozesses in technischem Maße günstiger erscheinen als bei anderen Strahlen-Reaktionen, für deren technische Anwendbarkeit bereits Überlegungen angestellt worden sind[8, 10]. Aus den Versuchen in Abb. 5 und Tab. 3 u. 4 lassen sich die Umsätze abschätzen, die bei Durchführung der Reaktion in größeren Reaktionsgefäßen zu erwarten sind. Wenn sich die verwendete 71-Curie Quelle im Zentrum eines kugelförmigen Reaktionsgefäßes von 30 cm Durchmesser befände, wäre die Reaktionsgeschwindigkeit am Rande des Gefäßes noch halb so groß als in unmittelbarer Nähe der Quelle. Bei genügend rascher Einleitung des Frischgases und ausreichender Kühlung wäre eine 100%ige Sulfochlorierung des Heptans unter diesen Bedingungen nach 1—2 Stunden erreicht. Dies entspricht einem Umsatz von ca. 10 kg Heptylsulfochlorid pro Stunde. Durch eine Erhöhung der Aktivität der Quelle — wobei eine Verteilung der Aktivität auf mehrere kleine Quellen, die möglichst gleichmäßig im Reaktionsgefäß angeordnet sind, zu größerer Ausbeute führt — ließen sich leicht Vergrößerungen des Reaktionsgefäßes und der Umsätze erzielen, die den Anforderungen an eine technische Anlage gerecht werden.

Herrn Prof. G. SCHMID möchten wir für das freundliche Interesse an diesen Untersuchungen und die Bereitstellung von Institutsmitteln für ihre Durchführung herzlichen Dank sagen.

Institut für physikalische Chemie der Universität Köln.

[10] B. MANOWITZ, Chem. Engng. Progr. Symp. Ser. **50** (1954) 201.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 300—301 (1956)

Zur Frage der thermodynamischen Konsistenz von Gleichgewichtsmessungen

Von

R. Haase und W. Jost

(Eingegangen am 11. 7. 56)

Es ist üblich, Verdampfungsgleichgewichte binärer Systeme auf ihre innere Konsistenz mittels der Duhem-Margules-Gleichung zu prüfen, oder besser mittels der allgemeineren Gibbs-Duhem-Gleichung für konstanten Druck und konstante Temperatur

$$\Sigma x_i \, d\mu_i = 0, \qquad i = 1,2, \tag{1}$$

wo x_i die Molenbrüche, μ_i die chemischen Potentiale der beiden Komponenten sind. Zur Ableitung von (1) wird lediglich benutzt, daß die Freie Enthalpie (Gibbssche Funktion) G, deren partielle Ableitungen nach den Molzahlen n_i die μ_i sind, eine extensive Größe ist, d. h. eine homogene Funktion I. Grades der Molzahlen. Bezeichnen wir also die Freie Mischungsenthalpie mit ΔG, mit $\Delta \bar{G}$ den auf ein Mol Mischung bezogenen Wert, und stellen wir die erhaltenen Meß-Resultate dar durch

$$\Delta G = \Sigma n_i \, \Delta \mu_i \quad \text{bzw.} \quad \Delta \bar{G} = \Sigma x_i \, \Delta \mu_i, \tag{2}$$

so ist das in der Form (2) wiedergegebene Resultat *immer* thermodynamisch konsistent, wenn wir nur für ΔG eine beliebige homogene Funktion I. Grades der Molzahlen, für $\Delta \bar{G} = \Delta G / \Sigma n_i$ entsprechend eine beliebige Funktion der Molenbrüche[1] ansetzen, wenn diese Funktionen nur für die reinen Komponenten verschwinden (bei binären Gemischen von Nichtelektrolyten am einfachsten durch einen Faktor $x_1 x_2$ zu erreichen). Daneben sollten die universellen Grenzgesetze für unendliche Verdünnung erfüllt sein, was durch die üblichen Potenzreihen in den x_i erreicht wird.

Die Messungen ergeben (bei binären Gemischen) für jede Zusammensetzung zwei Werte, nämlich die beiden Partialdrucke bzw. die

[1] Bei der weder ein Grad noch Homogenität vorgeschrieben sind.

beiden μ_i. In (2) ist aber nur ein Wert berücksichtigt ($\Sigma n, \Delta\mu_i$ bzw. $\Sigma x_i \Delta\mu_i$). Tatsächlich hat man für jeden Meßpunkt etwa außer $\Delta\overline{G} = \Sigma x_i \Delta\mu_i$ auch noch $\partial \Delta\overline{G}/\partial x_i = \Delta\mu_i - \Delta\mu_j$. Die Messungen ergeben also eine diskrete Schar von Linienelementen, durch die sich immer eine kontinuierliche Kurve legen läßt. Die konsequente Darstellung der Resultate liefe also darauf hinaus, etwa eine optimale Approximation der experimentellen $\Delta\overline{G}$-Werte zu finden, unter gleichzeitiger optimaler Approximation der $\partial\Delta\overline{G}/\partial x$-Werte. Praktisch versucht man nicht die Steigung gleichzeitig zu approximieren, sondern läßt diese bei der Approximation unberücksichtigt und schließt auf die Güte der Messungen und der Approximation, indem man aus den berechneten $\Delta\overline{G}$ rückwärts die $\Delta\mu_i$ bzw. die Partialdrucke errechnet und mit den Messungen vergleicht.

Totaldruckmessungen sind natürlich hinsichtlich der Gleichgewichtsbedingungen a fortiori in sich konsistent, da nur halb so viel Meßpunkte mit der Darstellungskurve verträglich sein müssen wie bei Partialdruckmessungen.

Es folgt: eine diskrete Schar von Meßpunkten ist immer thermodynamisch konsistent; Widersprüche können erst auftreten bei unzweckmäßig gewählten Interpolationskurven oder Funktionen, wenigstens im Bereich der üblicherweise berücksichtigten *Gleichgewichtskriterien*; d. h. die Eigenschaft, thermodynamisch konsistent zu sein oder nicht, bezieht sich nur auf Interpolationskurven, nie auf die Meßwerte selbst.

Anders ist es bei Berücksichtigung der Stabilitätskriterien. Diese verlangen, daß bei vollständiger Mischbarkeit die ΔG-Kurve wendepunktfrei verläuft, bei partieller Mischbarkeit die Interpolationskurve Wendepunkte nur innerhalb der Mischungslücke besitzen darf. Diese Kriterien sind zwar allgemein bekannt, werden aber bei der obigen Frage meist nicht explicit herangezogen. Sie sagen aus, daß eine interpolierende ΔG-Kurve hinreichend glatt sein muß, d. h. daß innerhalb des Bereichs stabiler Phasen das Vorzeichen der Krümmung sich nicht ändern darf ($\partial^2\Delta G/\partial n^2_i > 0$ ist), bzw. daß die Partialdruckkurven monotone Funktionen der Molenbrüche sind.

Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie
der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule, Aachen und Institut für Physikalische
Chemie der Universität Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 302—317 (1956)

Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung

III. Mitteilung[1]: Die elektrische Leitfähigkeit des Silberjodids bei verschiedenen Drucken

Von

K. H. Lieser

Mit 4 Abbildungen im Text.

(Eingegangen am 13. 7. 56)

Zusammenfassung

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im β-AgJ v Zimmertemperatur aufwärts und im α-AgJ zwischen etwa 150 und 250 °C wur bei verschiedenen Drucken (bis 150 Atm. Stickstoffdruck) gemessen. A Messungen stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie der Ionenle fähigkeit in Kristallen.

Im β-AgJ steigt die Leitfähigkeit in der Nähe des Umwandlungspunk mit der Temperatur sehr stark an. Für die Aktivierungsenergie erhält man 100 °C und 1 Atm. Druck: $E_f/2 + U$ 11,2 kcal/Mol. Dieser Wert paßt gut dem aus Messungen der spezifischen Wärme gewonnenen Wert für die Fe ordnungsenergie $E_f \approx 16$ kcal/Mol. Der Temperaturverlauf der Leitfähigk läßt sich berechnen, wenn man annimmt, daß die Fehlordnungsenergie r steigender Temperatur kleiner wird.

Der Druckkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit im β-AgJ ist positiv im Gegensatz zum $AgBr$ und $AgCl$. Der Druckkoeffizient steigt mit der Te peratur stark an und ist druckabhängig.

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit im β-A läßt sich mit Hilfe des Fehlordnungstyps II widerspruchsfrei deuten. Qua tative Messungen an Einkristallen zeigen die erwartete Richtungsabhängigk der Leitfähigkeit.

Im α-AgJ stimmen die Messungen mit den Werten von C. Tubandt u E. Lorenz gut überein. Die Aktivierungsenergie U nimmt mit steigender Te peratur ein wenig ab. Sie beträgt bei 200 °C 1320 cal/Mol.

Der Druckkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit im α-AgJ ist sehr kl und liegt innerhalb der Fehlergrenze: $\left|\frac{\partial \log \sigma}{\partial P}\right| < 10^{-5}$ Atm.$^{-1}$.

[1] I. Mitteilung: Die thermische Ausdehnung des Silberjodids, Z. phys Chem. Neue Folge 5 (1955) 125; II. Mitteilung: Die Fehlordnung im β-A Z. physik. Chem. Neue Folge 9 (1956) 216.

1. Einführung

a) Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit

Das β-AgJ und das α-AgJ sind praktisch reine Kationenleiter[2,3,4]. Die Ionenleitfähigkeit kann auf den Fehlordnungsgrad und auf die Beweglichkeit der Silberionen im Zwischengitter zurückgeführt werden[5,6]. Sofern nur thermische Fehlordnung vorliegt, erhält man für die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{-(E_f/2 + U)/RT\}\ \mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}. \tag{1}$$

E_f ist die Fehlordnungsenergie pro Mol und U die Höhe der Energieschwelle (ebenfalls auf 1 Mol bezogen), die die Ionen überwinden müssen, um auf einen benachbarten Platz gleicher Energie zu gelangen. Man darf annehmen, daß im α-AgJ die FRENKEL-Fehlordnung der Silberionen auf Zwischengitterplätzen vollständig ist[7]. Dann vereinfacht sich Gl. (1) zu dem Ausdruck

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{-U/RT\}\ \mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}. \tag{1a}$$

Ansätze zur Berechnung der Größe σ_0 haben N. F. MOTT und R. W. GURNEY[5], W. JOST[6] und Y. HAVEN[8] gegeben. Setzt man die verfügbaren Zahlenwerte ein, so findet man durch eine Abschätzung im Falle des β-AgJ: $\sigma_0 \approx 100\ \mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ und im Falle des α-AgJ: $\sigma_0 \approx 10\ \mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Aus den Messungen von C. TUBANDT und E. LORENZ[2] erhält man durch Extrapolation[6] für das β-AgJ: $\sigma_0 = 3{,}9 \cdot 10^6\ \mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ und für das α-AgJ: $\sigma_0 = 5{,}5\ \mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Im Falle des α-AgJ kann man die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als befriedigend ansehen, im Falle des β-AgJ beträgt der Unterschied jedoch einige Größenordnungen. Für das β-AgJ liegen allerdings nur 3 Meßwerte vor. Die genannten Beobachter berichten dazu, daß die Messungen der

---

[2] C. TUBANDT und E. LORENZ, Z. physik. Chem. **87** (1914) 513.

[3] H. REINHOLD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29** (1923) 533; **31** (1925) 84.

[4] W. JOST und K. WEISS, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 112.

[5] N. F. MOTT und R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford 1948.

[6] W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York 1952.

[7] L. W. STROCK, Z. physik. Chem., Abt. B **25** (1934) 441; **31** (1936) 132.

[8] Y. HAVEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **69** (1950) 1259 u. 1471; vgl. auch Philips Res. Rep. **7** (1952) 474.

Leitfähigkeit unterhalb des Umwandlungspunktes α-$AgJ \rightarrow \beta$-AgJ schwierig waren, weil bei der Umwandlung das Widerstandsgefäß gesprengt wurde und Risse im Versuchskörper auftraten.

b) Die Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit

Aus Gl. (1) folgt[5] $\left(\text{unter Vernachlässigung des Gliedes } \frac{\partial \log \sigma_0}{\partial P}\right)$

$$\frac{\partial \log \sigma}{\partial P} = -\frac{\chi}{\alpha T} \log (\text{const.}), \tag{2}$$

wenn χ der kubische Kompressibilitätskoeffizient und α der kubische Ausdehnungskoeffizient ist.

Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde für das $AgCl$ und das $AgBr$ von W. Jost und G. Nehlep[9] geprüft. Die Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit dieser beiden Salze wird richtig wiedergegeben.

Genaue Messungen des Kompressibilitätskoeffizienten χ für β-AgJ und α-AgJ stehen noch aus. Man darf annehmen, daß der Kompressibilitätskoeffizient in beiden Fällen relativ groß ist und daß er im β-AgJ mit der Temperatur deutlich ansteigen und mit steigendem Druck abnehmen wird. Als Näherungswert kann man den Kompressibilitätskoeffizienten bei 300 Atm. und 20 °C nach einer Messung von T. W. Richards und G. Jones[10] ansetzen: $\chi \approx 4 \cdot 10^{-6}$. Der kubische Ausdehnungskoeffizient α beträgt bei 140 °C (β-AgJ)[1] $- 13 \cdot 10^{-6}$ und bei 200 °C (α-AgJ)[1] $9{,}3 \cdot 10^{-5}$. Damit folgt für 140 °C (β-AgJ) $\frac{\partial \log \sigma}{\partial P} \approx + 7 \cdot 10^{-4}$ log (const.) Atm.$^{-1}$ und für 200 °C (α-AgJ) $\frac{\partial \log \sigma}{\partial P} \approx - 8 \cdot 10^{-5}$. log (const.) Atm.$^{-1}$.

Im β-AgJ sollte im Gegensatz zum $AgCl$ und $AgBr$ die Leitfähigkeit mit dem Druck ansteigen, ein Ergebnis, das sicher gut geeignet ist, die Richtigkeit der Vorstellungen über die Ionenleitfähigkeit in Kristallen zu prüfen. Schätzt man log (const.) ab, so erhält man für die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit im β-AgJ: $\frac{\partial \log \sigma}{\partial P} \approx + 10^{-3}$ Atm.$^{-1}$. Im übrigen hat man Änderungen von α, χ und auch log (const.) mit der Temperatur in Betracht zu ziehen, die bewirken werden, daß die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt.

---

[9] W. Jost und G. Nehlep, Z. physik. Chem., Abt. B **34** (1936) 348.

[10] T. W. Richards und G. Jones, J. Amer. chem. Soc. **31** (1909) 158.

Im α-AgJ hat man für log (const.) sehr kleine Werte zu erwarten; diese würden bewirken, daß auch die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit außerordentlich klein ist. Auch die Prüfung dieses Befundes erscheint wichtig.

2. Meßmethode

a) Das Druckgefäß

Zur Aufnahme des Versuchskörpers wurde ein Stahlzylinder gewählt. Die Hochdruckdichtung erfolgte durch einen konischen Sitz, auf den sich der konisch gearbeitete Stopfen aus Stahl aufsetzte. Der Stopfen trug 6 Zuleitungen aus Kupferrohr. Ein Kupferrohr war für Vakuum- oder Hochdruckanschluß vorgesehen. Es konnte — mittels Flansch und Dichtung — entweder an die Vakuumapparatur oder an eine Stahlflasche angeschlossen werden. Mit Hilfe der Stahlflasche, die reinen Stickstoff enthielt, wurden Drucke bis zu 150 Atm. angewendet. Zwischen Stahlflasche und Stahlzylinder befand sich ein Nadelventil und ein Manometer. Letzteres zeigte ständig den Druck im Stahlzylinder an. Die restlichen 5 Zuleitungen dienten zur Zuführung elektrisch isolierter Leitungen.

Der Stahlzylinder befand sich in einem elektrischen Ofen; lediglich die 6 Zuleitungen ragten heraus. Der Versuchskörper wurde im Stahlzylinder aufgehängt.

Die Anordnung war im Vakuum und bei Hochdruck dicht. Der Isolationswiderstand der elektrischen Zuführungen war besser als 10^8 Ohm. Da nur bis zu etwa 250 °C gearbeitet werden sollte, war eine Kühlung am oberen Ende der Zuleitungsrohre nicht erforderlich.

b) Messung der Temperatur

Zur Temperaturmessung wurden geeichte Hartglas-Widerstandsthermometer mit Platinwicklung benutzt. Die Druckabhängigkeit des Widerstandes von Platin beträgt nach P. W. Bridgman[11] $\frac{1}{R}\left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_T = -1{,}94 \cdot 10^{-6}$ Atm.$^{-1}$. Bei Verwendung von Platinwiderstandsthermometern mit 100 Ohm Widerstand bei 0 °C und bei einer Ablesung auf 0,01 Ohm dürfte sich der Druckeinfluß von etwa 50 Atm. an aufwärts bemerkbar machen. Bei höheren Drucken wurde eine entprechende kleine Korrektur angebracht.

Ein Vergleich der Anzeige eines Platin-Widerstandsthermometers und eines *Pt-Pt/Rh*-Thermoelementes ergab gute Übereinstimmung bei Drucken bis 150 Atm. Systematische Abweichungen waren nicht erkennbar.

Der Widerstand des Widerstandsthermometers wurde mit Hilfe einer Meßbrücke auf 0,01 Ohm genau abgelesen. Zwecks Ausschaltung des Widerstandes der Zuleitungen wurde ein Verzweigungspunkt der Brücke zum Widerstandsthermometer verlegt, das damit 3 Zuleitungen besaß. Das Widerstandsthermometer war während der Messung mit nur etwa 1 mA belastet.

---

[11] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **52** (1917) 571 und The Physics of High Pressure, London 1949.

c) Messung der Leitfähigkeit

Wechselstrom mit einer Frequenz von 800 Hz wurde einem *RC*-Generator der Firma Rohde & Schwarz (München) entnommen. Um die Symmetrie des Senderkreises sicherzustellen, wurde eine Schaltung gewählt, wie sie im Prinzip G. Jones und R. G. Josephs [12] angegeben haben.

Als Meßbrücke fand eine 5-Dekaden Präzisionmeßbrücke Verwendung. Alle Leitungen waren geerdet, auch das Gehäuse der Meßbrücke und der Stahlzylinder.

Als Nullinstrument diente ein abstimmbarer Anzeigeverstärker der genannten Firma. Die Meßbrücke konnte mit Hilfe dieses Instrumentes außerordentlich scharf eingestellt werden. Anderseits genügten sehr kleine Ströme (0,01 bis 0,5 mA) im Senderkreis zur sicheren Einstellung.

Die Ablesegenauigkeit der Meßbrücke war im allgemeinen besser als 10^{-3}. Bei sehr großen Widerständen (10^6 Ohm) betrug sie etwa $2 \cdot 10^{-3}$, bei 10^5 Ohm etwa 10^{-3} und bei mittleren Widerständen (10^2 bis 10^3 Ohm) sogar 10^{-4}.

d) Die β-AgJ-Probe

Silberjodid, das nach der von E. Cohen und W. J. D. van Dobbenburgh [13] beschriebenen Methode hergestellt war, wurde im Vakuum geschmolzen. Daraufhin wurde das Präparat in einer Stahlmatritze unter Anwendung eines Druckes von 3000 kg/cm² zu einem Zylinder von 12,00 $\pm$ 0,01 mm Durchmesser gepreßt. Der Zylinder erhielt in seiner Achse eine Bohrung zur Aufnahme des Widerstandsthermometers und wurde an beiden Enden senkrecht zur Achse sorgfältig plan geschliffen. Er war 25,71 $\pm$ 0,02 mm lang. Das Präparat wurde in eine zylindrische Messinghülse gebracht. Zwei plan geschliffene Silberbleche und eine Schraubendruckfeder (Anpreßdruck etwa 1 kg/cm²) bewirkten guten Kontakt.

Aus den genannten Abmessungen errechnet man einen systematischen relativen Fehler von etwa $1 \cdot 10^{-3}$ für die Leitfähigkeitsmessungen am β-AgJ.

e) Die α-AgJ-Probe

In einem Glasgefäß aus Supremaxglas wurden 2 Silberelektroden angeordnet. Zwischen den Elektroden wurde Silberjodid eingeschmolzen. Nach langsamer Abkühlung wurde das Silberjodid bis zur Beendigung der Versuche ständig oberhalb 150 °C gehalten.

Wegen der hohen Leitfähigkeit des α-AgJ mußte den Zuleitungen besondere Beachtung geschenkt werden. Innerhalb des Stahlzylinders wurde Silberdraht von 0,8 mm Durchmesser verwendet, außerhalb des Stahlzylinders starker Kupferdraht. Die Zuleitungen wurden zuvor gesondert gemessen; ihr Widerstand betrug 0,0523 Ohm $\pm$ 1%. Dieser Wert wurde als Korrektur vom gemessenen Widerstand in Abzug gebracht. Die Widerstandswerte der α-AgJ-Probe lagen zwischen 5 und 7 Ohm; sie konnten mit einer relativen Genauigkeit von 1 bis $2 \cdot 10^{-4}$ gemessen werden. Aus den Abmessungen ergab sich ein systematischer Fehler von 1% für die Messungen am α-AgJ.

---

[12] G. Jones und R. C. Josephs, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1049.

[13] E. Cohen und W. J. D. van Dobbenburgh, Z. physik. Chem., Abt. A **137** (1928) 289.

3. Die Ionenleitfähigkeit im β-AgJ bei verschiedenen Drucken

a) Die Meßreihen

Die Messungen am β-AgJ sind in 10 Meßreihen zusammengefaßt. Jede Meßreihe wurde jeweils bei konstantem Druck ausgeführt. Bei langsam ansteigender bzw. langsam fallender Temperatur wurde in gewissen Abständen gleichzeitig Temperatur und Leitfähigkeit bestimmt. Um hinsichtlich der Gleichgewichtseinstellung sicher zu gehen, wurde die Temperatur sehr langsam geändert. Jede Meßreihe erstreckte sich über etwa 1 bis 3 Tage.

Der zur Messung benutzte Preßkörper war nicht getempert worden. Es war zu erwarten, daß er sich auf Grund des hohen Druckes, dem er ausgesetzt war, nicht im thermischen Gleichgewicht befand. Ebenso wie bei der Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten[1] sollte sich dann mit steigender Temperatur erst langsam der Zustand des thermischen Gleichgewichts einstellen. Ist dieser Zustand erreicht, so sollte sich bei langsam steigender oder fallender Temperatur die Leitfähigkeit in reversibler Weise ändern. Durch die einleitenden Meßreihen 1 und 2 wurde die Einstellung des thermischen Gleichgewichts verfolgt und die Reversibilität geprüft. Beide Meßreihen wurden unter 1 Atm. Stickstoffdruck ausgeführt.

Bei den folgenden Meßreihen 3 bis 9 wurde der Stickstoffdruck auf 4, 10, 30, 60, 90, 120 und 150 Atm. gesteigert. Um die Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, wurde nach jeder Druckänderung zunächst bei etwa 140 °C einige Stunden getempert und daraufhin sehr langsam abgekühlt. Erst dann wurde die Meßreihe begonnen. Die Leitfähigkeit wurde jeweils zunächst bei steigender Temperatur — bis dicht unterhalb des Umwandlungspunktes — und dann bei fallender Temperatur verfolgt.

Die Meßreihe 10 wurde im Anschluß daran bei 1 Atm. Stickstoffdruck ausgeführt. Im Verlauf dieser Meßreihe wurde die Temperatur bis über den Umwandlungspunkt hinaus langsam gesteigert. Oberhalb des Umwandlungspunktes konnten keine konstanten Werte für die Leitfähigkeit erhalten werden. Der Versuchskörper zeigte infolge der Umwandlung feine Risse.

b) Prüfung der Gleichgewichtseinstellung (Meßreihe 1 und 2).

Abb. 1 bringt die einleitenden Meßreihen 1 und 2. Im Verlauf der Meßreihe 1 wurden unterhalb 55 °C in reversibler Weise die gleichen

Werte für die Leitfähigkeit erhalten. Erst bei etwa 90 °C zeigt die Leitfähigkeitskurve einen Knick. Nunmehr blieb die Leitfähigkeit bei weiterer Temperaturerhöhung etwa konstant. Setzt man voraus, daß die Meßreihe 2 im gesamten Temperaturbereich dem Gleichgewichtszustand entspricht, so ist bei 127 °C das thermische Gleichgewicht noch nicht ganz erreicht. Die Leitfähigkeit verläuft zwischen 90 °C und 127 °C jedoch nunmehr parallel zur Gleichgewichtskurve (Abb. 1). Erst bei

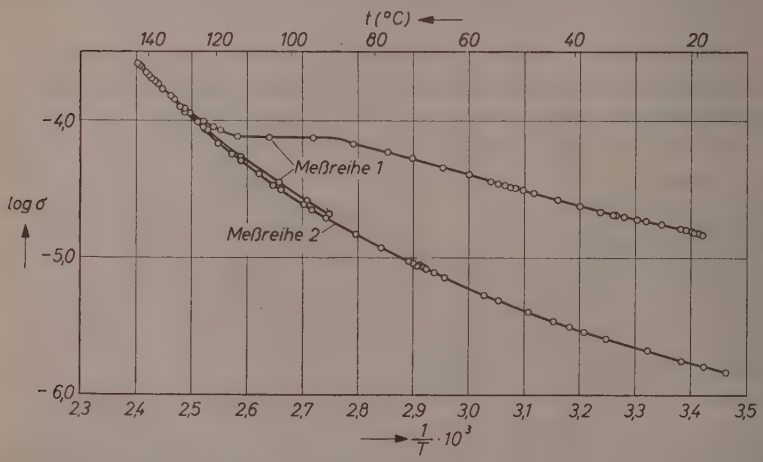


Abb. 1. Prüfung der Gleichgewichtseinstellung in einem β-AgJ-Preßkörper durch Messung der Leitfähigkeit. (Die Meßreihe 1 erstreckt sich von etwa 20 °C bis 55 °C, dann von etwa 19 °C bis 127 °C und von etwa 90 °C bis 143 °C aufwärts. Die Meßreihe 2 schließt sich an; sie verläuft von etwa 143 °C abwärts bis zu etwa 70 °C, von etwa 19 °C bis 73 °C aufwärts und wiederum abwärts bis etwa 54 °C)

135 °C wird die Gleichgewichtskurve erreicht. Im Verlauf der Meßreihe 2 ändert sich nun die Leitfähigkeit völlig reversibel und ist außerordentlich gut reproduzierbar.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen darf man schließen, daß sich das β-AgJ oberhalb 135 °C mit Sicherheit im Zustand des thermischen Gleichgewichts befindet. Wenn man die Temperatur hinreichend langsam ändert, wird man auch bis zu etwa 90 °C abwärts Gleichgewicht annehmen dürfen. Bei Zimmertemperatur bleiben durch Druckeinfluß hervorgerufene Nicht-Gleichgewichtszustände jedoch unverändert er-

halten. Sie rufen im Falle des β-AgJ-Preßlings, der unter etwa 3000 Atm. Druck gestanden hatte, eine Erhöhung der Leitfähigkeit um etwa eine Zehnerpotenz hervor. Der angewandte Druck liegt nur wenig unterhalb des Druckes, bei dem sich das β-AgJ in die Hochdruckmodifikation umwandelt. Der bei Zimmertemperatur angewandte Druck wirkt also im gleichen Sinne wie eine Temperaturerhöhung, was auf Grund des Fehlordnungstyps II ohne weiteres verständlich ist.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zwischen 20 °C und 55° C (Meßreihe 1) ergibt sich für diesen durch Druck hervorgerufenen Nicht-Gleichgewichtszustand eine Aktivierungsenergie $Q = E_f/2 + U$ von nur etwa 5,5 kcal/Mol.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist im Hinblick auf eine Arbeit von R. Bloch und H. Möller[14] wichtig. Diese Autoren nehmen auf Grund von Anlaufversuchen an Silberspiegeln an, daß das β-AgJ oberhalb etwa 135° C stabil sei, während unterhalb 135° C das γ-AgJ stabil sein soll. Bei 135° C sollte demnach ein Umwandlungspunkt existieren Ein solcher Umwandlungspunkt würde wenig ausgeprägt sein, da beide Modifikationen sich energetisch kaum unterscheiden[15]. Nun zeigt sich aber aus den Leitfähigkeitsmessungen, daß man erst oberhalb 135° C mit Sicherheit den Gleichgewichtszustand voraussetzen darf. Die Grundsätze für das Auftreten der γ-AgJ-Modifikation infolge chemischer Fehlordnung wurden bereits in der II. Mitteilung diskutiert[1].

c) Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit im β-AgJ

Abb. 2 bringt die Leitfähigkeitskurven bei verschiedenen Drucken oberhalb 80° C. Bei allen Drucken verlaufen die Kurven in Abb. 2 nicht linear, wie man nach Gl. (1) zunächst erwarten sollte. Es ist jedoch bemerkenswert, wie gut die Meßpunkte bei steigender und bei fallender Temperatur übereinstimmen.

Auf Grund von Gl. (1) erhält man aus der Steigung der Leitfähigkeitskurven im $\log \sigma - 1/T$-Diagramm die Aktivierungsenergie $Q = E_f/2 + U$ und durch Extrapolation die Größe σ_0. Zunächst erscheint es schwierig, die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit mit Hilfe von Gl. (1) zu deuten, zumal die Größen σ_0, E_f und U

---

[14] R. Bloch und H. Möller, Z. physik. Chem., Abt. A **152** (1930) 245.

[15] Vgl. M. L. Huggins in „Phase Transformations in Solids", Symposium 1948, London 1951, S. 238.

einzeln nicht genau bekannt sind. Aus den Überlegungen im 1. Abschnitt folgte, daß σ_0 im Falle des β-AgJ etwa 100 betragen sollte. Man macht also sicher keinen großen Fehler, wenn man $\log \sigma_0 = 2$ setzt. Dann wird bei 100° C: $Q = E_f/2 + U = 11{,}2$ kcal/Mol.

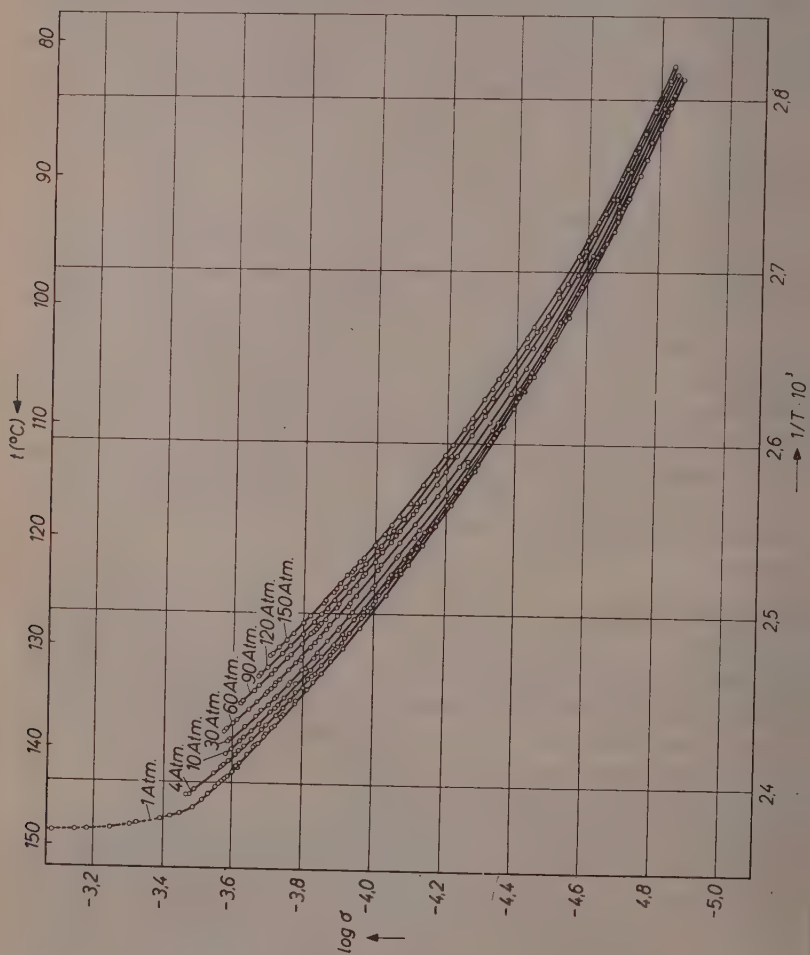


Abb. 2. Die Ionenleitfähigkeit im β-AgJ oberhalb von 80° C bei verschiedenen Drucken (Meßreihe 2: 1 Atm., Meßreihe 3: 4 Atm., Meßreihe 4: 10 Atm., Meßreihe 5: 30 Atm., Meßreihe 6: 60 Atm., Meßreihe 7: 90 Atm., Meßreihe 8: 120 Atm., Meßreihe 9: 150 Atm., Meßreihe 10: 1 Atm.)

Der aus Messungen der spezifischen Wärme gewonnene Wert $E_f \approx 16$ kcal/Mol[16] paßt dazu gut.

Wir beschränken uns auf die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei 1 Atm. Stickstoffdruck. Setzt man für die weiteren Überlegungen $E_f = 16$ kcal/Mol bei 100° C an, so erhält man $U = 3{,}2$ kcal/Mol. Schreibt man nun Gl. (1) in der Form

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_f/2}{4{,}574 \cdot T} - \frac{U}{4{,}574 \cdot T} \tag{1b}$$

so hat man auf der rechten Seite einen von E_f und einen von U herrührenden Beitrag zur Leitfähigkeit.

Tabelle 1. *Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit im β-AgJ bei 1 Atm* (mit $E_f = 16$ kcal/Mol bei 100° C). 1. Für den Fall, daß $U =$ const. 2. Für den Fall, daß U um 0,5%/grad ansteigt

t (°C)	log σ	1. E_f (kcal/Mol)	2. E_f (kcal/Mol)
20	− 5,781	—	17,03
40	− 5,523	—	17,06
60	− 5,231	—	16,91
80	− 4,909	—	16,56
100	− 4,564	16,00	16,00
110	− 4,363	15,90	15,58
120	− 4,149	15,71	15,07
130	− 3,917	15,41	14,45
140	− 3,662	14,99	13,71
146	− 3,483	14,62	13,15

1. Zunächst sei nun angenommen, daß $U = 3{,}2$ kcal/Mol für den gesamten Temperaturbereich konstant ist. Man findet dann, daß die Fehlordnungsenergie mit steigender Temperatur abnimmt (Tab. 1). Dieser Abfall der Fehlordnungsenergie mit steigender Temperatur (d. h. mit steigendem Fehlordnungsgrad) ist durchaus plausibel. Macht man den einfachen Ansatz[17]

$$E_f = E_f^\circ (1 - \varepsilon), \tag{3}$$

[16] K. H. Lieser, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 238 (Vorläufige Mitteilung).

[17] Vgl. den Ansatz von W. L. Bragg und E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **145** (1934) 699; **151** (1935) 540; ferner E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **152** (1935) 231.

worin E_f° die Fehlordnungsenergie beim Fehlordnungsgrad $\varepsilon = 0$ bedeutet, so findet man, daß der Fehlordnungsgrad bei 146 °C ungefähr 0,1 betragen sollte.

2. Mit Erhöhung der Temperatur findet eine Gitterkontraktion statt[1]. U wird daher mit der Temperatur etwas ansteigen. Nimmt man einen linearen Anstieg von U in Höhe von 0.5 %/grad an, so kann man die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im β-AgJ im gesamten untersuchten Temperaturgebiet errechnen, wie Tab. 1 zeigt. Man findet dann einen stärkeren Abfall der Fehlordnungsenergie mit steigender Temperatur. Nach Gl. (3) hat man bei 146 °C einen Fehlordnungsgrad von ungefähr 0,2 zu erwarten.

(Tatsächlich wird $\frac{\partial U}{\partial T}$ nicht konstant sein, sondern etwa in der gleichen Weise ansteigen wie die Gitterkontraktion.)

Abgesehen von den Feinheiten, die mangels genauerer Kenntnis der verschiedenen die Leitfähigkeit beeinflussenden Faktoren noch nicht zugänglich sind, wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im β-AgJ richtig wiedergegeben.

d) Die Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit im β-AgJ

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß die Leitfähigkeit mit dem Druck ansteigt, und zwar um so stärker, je näher man sich am Umwandlungspunkt befindet. Mit steigendem Druck und steigender Temperatur laufen die Leitfähigkeitskurven immer mehr auseinander.

Aus den Meßwerten wurden die Größen gewonnen, die für die weitere Betrachtung besonders wichtig sind. Zu diesem Zweck wurden innerhalb kleiner Temperaturbereiche Ausgleichskurven durch die Meßwerte gelegt und der Abstand dieser Ausgleichskurven bestimmt. In Tab. 2 sind die so gewonnenen Werte für die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Man entnimmt dieser Tabelle, daß die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen größer ist. Außerdem steigt bei höherer Temperatur die Leitfähigkeit im Bereich kleiner Drucke stärker als im Bereich höherer Drucke.

Die aus den Werten der Tab. 2 gewonnen Druckkoeffizienten der Leitfähigkeit sind in Tab. 3 zusammengestellt. Der Druckkoeffizient der Leitfähigkeit erweist sich als stark temperaturabhängig und ist bei höherer Temperatur auch deutlich druckabhängig. Vorzeichen und Größe des Druckkoeffizienten der Leitfähigkeit entsprechen in befriedigender Weise der Theorie (vgl. Abschnitt 1).

Tabelle 2. *Die Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit im β-AgJ bei verschiedenen Temperaturen*

t (°C)	log σ							
	$P = 1$	4	10	30	60	90	120	150 Atm
20	−5,781	—	−5,779	−5,776	−5,771	−5,767	−5,762	−5,756
40	−5,523	—	−5,520	−5,515	−5,511	−5,507	−5,499	—
60	−5,231	—	—	−5,223	−5,216	−5,212	−5,201	−5,196
80	−4,909	−4,907	−4,904	−4,900	−4,892	−4,886	−4,874	−4,865
100	−4,564	−4,560	−4,556	−4,550	−4,531	−4,515	−4,500	−4,485
110	−4,363	−4,359	−4,355	−4,338	−4,317	−4,294	−4,274	−4,257
120	−4,149	−4,136	−4,127	−4,105	−4,076	−4,052	−4,034	−4,018
130	−3,917	−3,899	−3,880	−3,855	−3,820	−3,787	−3,760	−3,733
140	−3,662	−3,628	−3,596	−3,557	—	—	—	—

Tabelle 3. *Der Druckkoeffizient der Ionenleitfähigkeit im β-AgJ* $\left(\frac{\partial \log \sigma}{\partial P}\right)$ *in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen*

t (°C)	$\frac{\partial \log \sigma}{\partial P} \cdot 10^3$			
	$P = 30$	60	90	120 Atm.
20	0,16			
40	0,19			
60	0,24			
80	0,29			
100	0,52	0,50	0,50	0,49
110	0,76	0,72	0,69	0,63
120	0,96	0,85	0,78	0,70
130	1,22	1,10	0,96	0,88

Die Leitfähigkeit im *β-AgJ* ist in gleichem Sinne von der Temperatur und vom Druck abhängig. Leitfähigkeit und Fehlordnungsgrad laufen parallel. Kurven gleicher Leitfähigkeit — Abb. 3 — sind also annähernd auch Kurven gleichen Fehlordnungsgrades.

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit im *β-AgJ* läßt sich mit Hilfe des in der II. Mitteilung eingehend diskutierten Fehlordnungstyps II[1] widerspruchsfrei deuten.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß Messungen der Leitfähigkeit an *β-AgJ*-Einkristallen zu dem Ergebnis führten, daß die Leitfähigkeit in Richtung der *a*-Achse der Kristalle merklich höher ist als in Richtung

der c-Achse. Auch dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem Fehlordnungstyp II. Leider sind diese Messungen an Einkristallen wegen der Ungenauigkeit in der Bestimmung der Abmessungen zunächst nur qualitativer Natur.

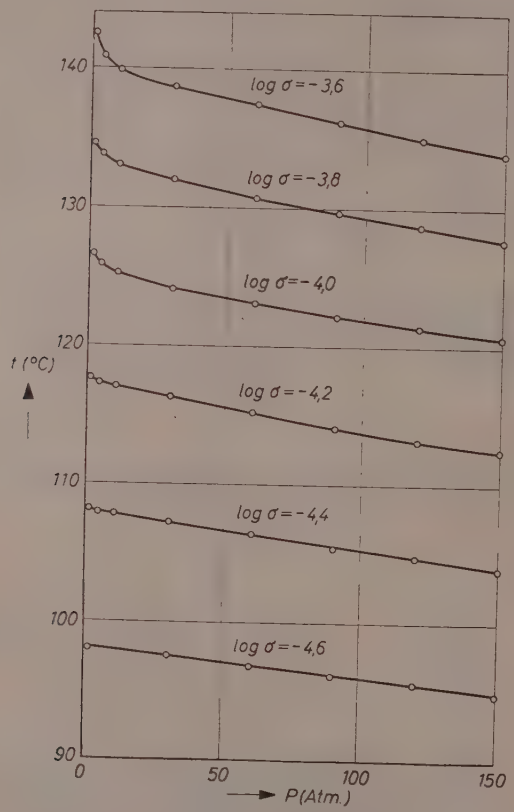


Abb. 3. Kurven gleicher Leitfähigkeit im β-AgJ

4. Die Ionenleitfähigkeit im α-AgJ bei verschiedenen Drucken

a) Die Meßreihen

Die Messungen im α-AgJ wurden zwischen etwa 150 °C und 250 °C ausgeführt. Die Ergebnisse sind in 3 Meßreihen zusammengefaßt. Meßreihe 1 enthält die Messungen im Vakuum, Meßreihe 2 und 3 die Messungen bei 80 bzw. 150 Atm. Stickstoffdruck. Außerdem wurden

Messungen bei 1, 25, 50 und 100 Atm. Stickstoffdruck durchgeführt.

Die Temperatur- und Widerstandswerte wurden in der gleichen Weise wie beim β-AgJ bei langsam steigender und langsam fallender Temperatur notiert. Die Messungen waren sehr gut reproduzierbar.

Die Ergebnisse der drei genannten Meßreihen sind in Abb. 4 aufgezeichnet. Die Meßpunkte der Messung im Vakuum (Meßreihe 1) liegen

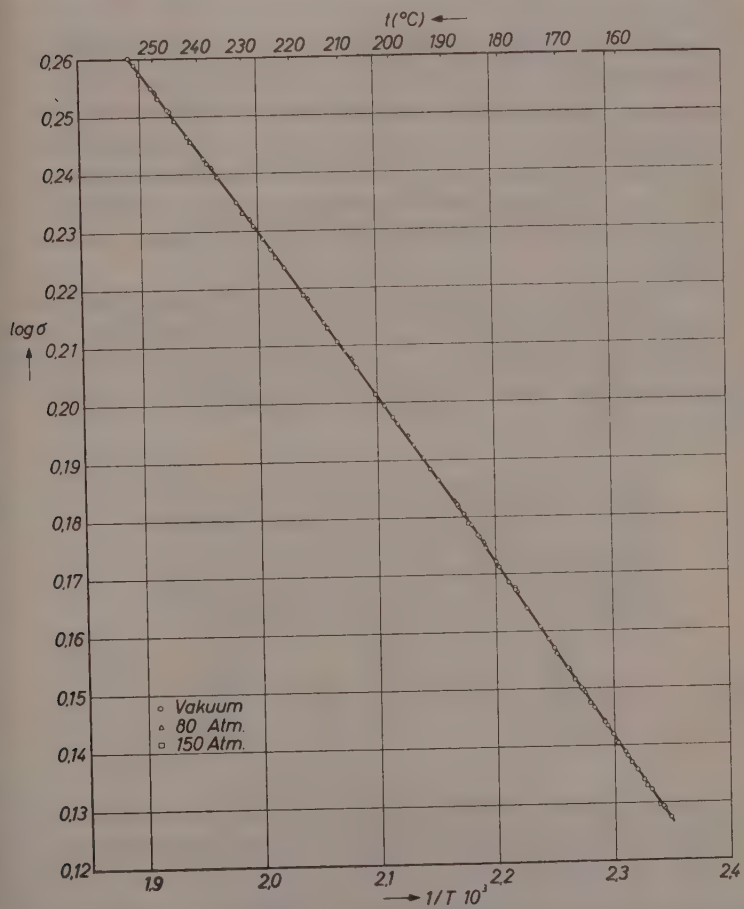


Abb. 4. Die Ionenleitfähigkeit im α-AgJ zwischen etwa 150 und 250°C bei verschiedenen Drucken (Meßreihe 1: Vakuum, Meßreihe 2: 80 Atm., Meßreihe 3: 150 Atm.)

mit hervorragender Genauigkeit auf einer Kurve, die nahezu linear verläuft. Auch die Meßpunkte bei 80 und 150 Atm. Stickstoffdruck (Meßreihe 2 und 3) liegen mit nur sehr geringer Streuung auf der gleichen Kurve. Die Übereinstimmung mit den Meßwerten von C. Tubandt und E. Lorenz[2] ist gut.

b) Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit im α-AgJ

Untersucht man in kleineren Bereichen die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im α-AgJ genauer, so findet man einen kleinen systematischen Gang der im Exponenten der Gl. (1a) stehenden Aktivierungsenergie (Tab. 4); und zwar nimmt die Aktivierungsenergie $Q = U$ im Mittel um etwa 0,9 ‰/grad ab. Die Abnahme der Energieschwelle U zwischen benachbarten Zwischengitterplätzen bei Erhöhung der Temperatur wird in Anbetracht der thermischen Ausdehnung leicht verständlich.

Für die Größe σ_0 berechnet man aus den Leitfähigkeitsmessungen nach Gl. (1a) bei 200° C 6,43, in guter Übereinstimmung mit den Überlegungen im Abschnitt 1. Auch σ_0 sollte nach der Theorie[5,6,8] temperaturabhängig sein. Diese Temperaturabhängigkeit wird qualitativ richtig wiedergegeben (Tab. 4).

Tabelle 4. *Die Aktivierungsenergie $Q = U$ und die Größe σ_0 nach Gl.* (1a) *bei verschiedenen Temperaturen im α-AgJ*

t (°C)	Q (cal)	σ_0 (Ohm^{-1}cm^{-1})
160	1370	6,77
180	1350	6,63
200	1320	6,43
220	1300	6,29
240	1270	6,11

Die Messungen bei höheren Drucken lassen keine Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit erkennen, die außerhalb der Fehlergrenze liegt. Auf Grund der Meßergebnisse läßt sich die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit folgendermaßen eingrenzen: $\left|\frac{\partial \log \sigma}{\partial P}\right| < 10^{-5}$ Atm.$^{-1}$. Auch dieses Ergebnis stimmt mit den Überlegungen im Abschnitt 1 gut überein und kann als eine weitere Stütze für die Richtigkeit der von

N. F. Mott und R. W. Gurney und von W. Jost und Mitarbeitern entwickelten Vorstellungen über die Leitfähigkeit in Ionenkristallen angesehen werden.

Herrn Prof. Dr. H. W. Kohlschütter danke ich für die bereitwillige Unterstützung der Arbeit. Auch den Herren Professoren Dr. W. Jost und Dr. H. Witte bin ich zu Dank verpflichtet.

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 318—337 (1956)

Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in bewegten Seifensolen I

Von

K. Heckmann

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 16. 7. 56)

Zusammenfassung

Zur quantitativen Messung von Leitfähigkeitsanisotropien in strömenden Polyelektrolytlösungen wurde eine Couette-Apparatur gebaut, in der das elektrische Feld parallel zu den Zylinderachsen liegt.

Die Leitfähigkeit von Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid-Lösungen sinkt mit wachsendem Geschwindigkeitsgradienten und mündet in einen Grenzwert ein. Der Effekt ist am größten in konzentrierten Lösungen tiefer Temperatur, sinkt schnell beim Verdünnen und Erwärmen und verschwindet schließlich in einem ziemlich schmalen Temperatur-Konzentrationsbereich. Das plötzliche Verschwinden der Anisotropie beim Erwärmen und Verdünnen der Lösungen scheint auf die Existenz einer Grenzlinie hinzuweisen, die das Gebiet der nichtkugeligen und daher orientierbaren Mizellen von dem der kugeligen Mizellen trennt.

Beim Abkühlen der Lösungen setzt einige Grade oberhalb der Kristallisationstemperatur ein steiler Anstieg der Relaxationszeiten der Anisotropie ein, dessen einfachste Deutung eine Rotationshemmung der Mizellen ist.

Einleitung

In wäßrigen Seifenlösungen assoziieren im Bereich der „kritischen Konzentration" die Seifenionen zu Mizellen. Die organischen Reste der Seifenionen, im einfachsten Falle gerade Paraffinketten, bilden den Kern der Mizellen und die geladenen Gruppen, Carboxyl-, Sulfat-, Sulfo-, Ammoniumgruppen usw., bleiben an der Mizelloberfläche. Nach diesem Bauprinzip kann eine Mizelle beim Konzentrieren der Lösung zunächst nur zu einer Kugel vom Radius höchstens einer Kettenlänge anwachsen, und ein weiteres Wachstum muß — soll das Bauprinzip erhalten bleiben — zu Platten oder Stäben bzw. Fäden führen, deren kleinster Durchmesser wiederum etwa gleich einer doppelten Kettenlänge ist. Um die Mizellen herum liegt eine dichte Gegenionenwolke.

Die verdünnten Seifenlösungen und insbesondere die kritischen Erscheinungen sind von zahlreichen Autoren unter vielen Gesichtswinkeln untersucht worden, und man kann die darin auftretenden Phänomene qualitativ verstehen und zum Teil formulieren. Dagegen weiß man über die Struktur höher konzentrierter Seifenlösungen wesentlich weniger. Namentlich wird immer noch über die Formen der darin vorliegenden Mizellen und über ihre Anordnung diskutiert[1]. Auch hat man die Ursachen für den Anstieg der Äquivalentleitfähigkeit mit der Seifenkonzentration[2] und die Gründe für die — verglichen mit osmotischen Messungen — hohe spezifische Leitfähigkeit von Seifensolen[3] (und anderen Polyelektrolytlösungen[4]) eigentlich noch nicht verstanden. Das Ziel der hier beschriebenen und der folgenden Arbeiten ist die Gewinnung neuer Anhaltspunkte zur weiteren Klärung dieser Fragen.

Für die Untersuchung der Lösungen von Makromolekülen und Assoziationskolloiden können oft Meßverfahren herangezogen werden, die ein großes Achsenverhältnis der gelösten Teilchen zu deren Ausrichtung in einem unsymmetrischen Strömungsfeld ausnutzen und gleichzeitig diejenigen Eigenschaften der Lösungen zu messen gestatten, die infolge der Orientierung der Moleküle oder Mizellen richtungsabhängig werden. Die Untersuchung solcher Anisotropieeffekte, deren bekannteste die Strukturviskosität[5, 6] und die Strömungsdoppelbrechung[7] sind, erlaubt Rückschlüsse auf Größe und Gestalt der gelösten Teilchen. Weitere wichtige Beispiele sind die Anisotropien der DK[8–14], der Lichtabsorption[15–17] und der Röntgenbeugung[18–21]. Für

---

[1] J. Stauff, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, (1955) 245.

[2] A. E. Alexander und P. Johnson, Colloid Science, Oxford, At the Clarendon Press 1949.

[3] J. W. McBain, Colloid Science, D. C. Heath and Co. Boston.

[4] W. Kern, Z. physik. Chem., Abt. A **181** (1938) 249.

[5] R. Signer, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 296.

[6] W. Philippoff, Kolloid-Z. **75** (1936) 142.

[7] J. T. Edsall, Advances in Colloid Sci. **1** (1942) 269.

[8] A. Voet, J. physic. Chem. **51** (1947) 1037.

[9] B. Jacobsen, Rev. sci. Instruments **24** (1953) 949.

[10] Yu. F. Deinega, A. V. Dumanski und O. D. Kurilenko, Kolloid J. (UdSSR) **15** (1953) 241.

[11] Yu. F. Deinega, A. V. Dumanski und O. D. Kurilenko, Kolloid J. (UdSSR) **15** (1953) 234.

[12] Yu. F. Deinega, A. V. Dumanski und O. D. Kurilenko, Kolloid J. (UdSSR) **15** (1953) 361.

Polyelektrolyte lassen sich die Meßmethoden dieser Art um die Kombination von Teilchenausrichtung und Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit vermehren.

Die Leitfähigkeitsanisotropie der Polyelektrolyte ist erst seit kurzer Zeit bekannt. Heckmann[22, 23] und Schindewolf[24–27] fanden, daß die Leitfähigkeit von Natriumoleat- und Polyphosphatlösungen in Strömungsrichtung gemessen größer, und senkrecht zur Strömungsrichtung gemessen kleiner ist als in ruhender Lösung. Gleichzeitig und unabhängig davon berichtete Jacobsen[9, 28–30], daß die Leitfähigkeit von Natrium-Thymonukleat-Lösungen mit steigendem Geschwindigkeitsgradienten absinkt, wenn die elektrischen Feldlinien senkrecht zur Strömungsrichtung liegen. Jacobsen und Heckmann benutzten Couette-Apparaturen mit Innenrotor. Schindewolf ließ die Lösungen durch ein Glasrohr strömen.

Eine Leitfähigkeitsanisotropie fadenförmiger Polyionen beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes konnten kürzlich Eigen und Schwarz[31, 32] nachweisen. Ferner wurde von Schwarz eine erste theoretische Behandlung der Leitfähigkeitsanisotropie von Polyelektrolyten veröffentlicht[33]. Die Schwarzschen Rechnungen stimmen sowohl mit

---

[13] Yu. F. Deinega, A. V. Dumanski und O. D. Kurilenko, Kolloid J. (UdSSR) **15** (1953) 369.

[14] H. Hartmann und R. Jaenicke, Z. physik. Chem. Neue Folge **6** (1956) 220.

[15] G. Scheibe, L. Kandler und H. Ecker, Naturwissenschaften **25** (1938) 412.

[16] B. Theorell und F. Ruch, Nature **167** (1951) 815.

[17] S. Peter und H. Peters, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 103.

[18] K. Hess, H. Kiessig und W. Philippoff, Naturwissenschaften **26** (1938) 184.

[19] K. Hess und J. Gundermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1800.

[20] H. Kiessig: Kolloid-Z. **98** (1942) 213.

[21] K. Hess, Fette u. Seifen **49** (1942) 81.

[22] K. Heckmann, Naturwissenschaften **40** (1953) 478.

[23] K. Heckmann, Kolloid-Z. **136** (1954) 71.

[24] U. Schindewolf, Naturwissenschaften **40** (1953) 435.

[25] U. Schindewolf, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 129.

[26] U. Schindewolf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **58** (1954) 697

[27] U. Schindewolf, IUPAC, Colloquium Münster/Westf. 2.–6. Sept. 1954, Verlag Chemie, Weinheim.

[28] B. Jacobsen und T. C. Laurent, J. Colloid Sci. **9** (1954) 36.

[29] B. Jacobsen, Nature **172** (1953) 666.

[30] B. Jacobsen, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 2919.

[31] M. Eigen und G. Schwarz, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 380.

[32] M. Eigen und G. Schwarz, J. Colloid Sci. im Druck.

[33] G. Schwarz, Z. Physik **145** (1956) 563.

den Experimenten von EIGEN und SCHWARZ[31, 32] als auch mit den Messungen von JACOBSEN[9] befriedigend überein, obwohl sich die beiden Orientierungsverfahren im Prinzip unterscheiden. Im ersten Fall handelt es sich um eine Ausrichtung induzierter Dipole, im zweiten Fall um eine kinematische Orientierung.

Inzwischen bauten wir eine Couette-Apparatur mit Außenrotor, welche die elektrische Leitfähigkeit und die Temperatur von Polyelektrolytlösungen bei verschiedenen Geschwindigkeitsgradienten quantitativ zu messen erlaubt. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Apparatur und diskutiert die ersten Meßergebnisse.

Couette-Apparatur

Bei quantitativen Messungen der Leitfähigkeitsanisotropie müssen die Teilchen in einer Couette-Apparatur orientiert werden, im Spalt zwischen zwei konzentrischen Zylindern, von denen der eine rotieren kann. Der Geschwindigkeitsgradient ist in dieser Versuchsanordnung bei konstanter Tourenzahl über die ganze Spaltbreite hinweg fast konstant und wird mit guter Näherung durch die Formel

$$G = U \cdot \frac{2\pi R}{d} \, (\mathrm{sec}^{-1})$$

beschrieben. (U = Tourenzahl, R = Radius des äußeren Zylinders, d = Spaltbreite.) Die Abb. 1 sind vereinfachte Wiedergaben der Konstruktionszeichnungen.

Die Apparatur wird von einem Stephan-Motor[34] über ein stufenlos regelbares PIV-Getriebe[35] und ein Vorgelege angetrieben, die Tourenzahl mittels eines AEG-Stroboskopes bestimmt.

Zur Vermeidung von Turbulenz im Meßspalt bei höheren Tourenzahlen bauten wir die Couette-Apparatur nach TAYLOR[36] mit feststehendem Innenzylinder (Stator) und rotierendem Außenzylinder (Rotor). Der Rotor wird an seinen beiden Enden in genau zentrierten Kugellagern geführt und ist, soweit er die Außenwand der eigentlichen Meßzelle bildet, inwendig mit einer dünnen, polierten Plexiglasschicht ausgekleidet. Da beide Zylinder, Stator und Rotor, vom Thermostatenwasser durch- bzw. umströmt werden, müssen die Rotorlager gegen das Wasser abgedichtet sein. Bei hohen Drehzahlen entwickelt die

[34] Stephan-Motor: 0,5 PS, 1380 U/Min.

[35] PIV-Getriebe: Bauart FRO, Regelbereich 1:10.

[36] G. J. TAYLOR, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **157** (1936) 546.

Reibung der Dichtungsringe eine erhebliche Wärme, und darum wurde in das Unterteil des Rotors eine Anzahl von Kühlrippen eingedreht, die einen Wärmefluß über die Achse in den Meßspalt verhindern. Aus dem gleichen Grunde ließen wir den Gleitring der oberen Dichtung mit einem Lochkranz ins Thermostatenwasser ragen, das die Reibungswärme sofort abführt.

Die zu untersuchenden Lösungen werden aus einem Füllbecher durch die Längsbohrung der Rotorachse von unten in den Meßspalt

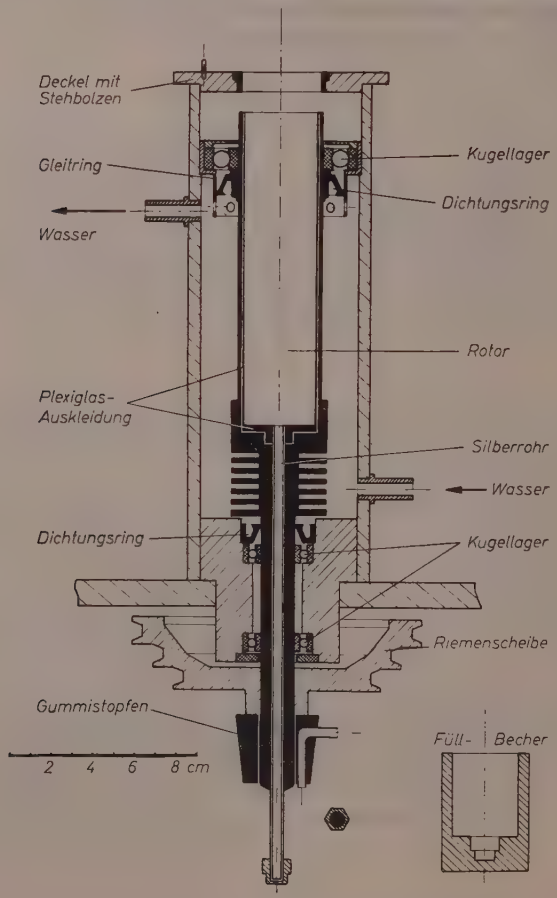


Abb. 1a. Couette-Apparatur (ohne Stator)

gepreßt. In die Achsbohrung ist ein Silberröhrchen eingelötet, dessen untere Öffnung sich mit einer Mutter verschließen läßt. Die Mutter paßt locker in eine sechskantförmige Vertiefung im Boden des Füllbechers und kann mit dem Füllbecher wie mit einem Schraubenschlüssel angezogen werden.

Der Stator besteht im wesentlichen aus einem Messing-Hohlzylinder, in dessen Wandung — durch eine dünne Kunstharzschicht[37] gegen das Metallrohr isoliert — zwei silberne Ringelektroden und ein Widerstandsthermometer eingelassen sind. Die Ableitdrähte für Elektroden und Thermometer laufen in Messingkapillaren zu den elektrischen Anschlüssen in der Statorkappe (Vinidur). Der Einbau des Thermometers

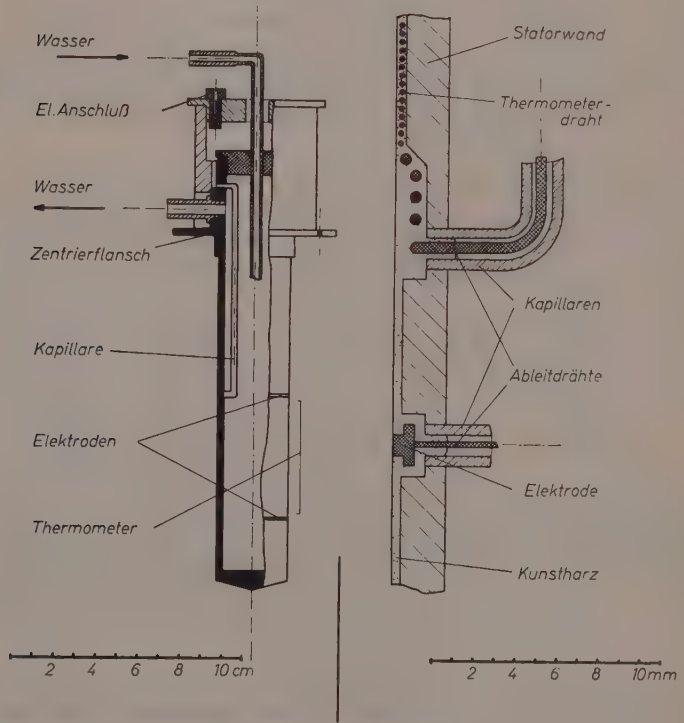


Abb. 1b. Couette-Apparatur, Stator. Rechte Hälfte: Vergrößerter Ausschnitt aus der Statorwand

[37] Araldit I, Ciba, Basel.

war notwendig, weil sich bei höheren Tourenzahlen die Erwärmung der oft hochviskosen Sole trotz großer Strömungsgeschwindigkeit des Thermostatenwassers nicht verhindern ließ und darum gemessen werden mußte. Die Elektroden befinden sich bei eingesetztem Stator einige Zentimeter vom Boden und vom oberen Rand des Rotors entfernt, und die Randstörungen der Strömung reichen darum nicht bis an die Meßstrecke heran. Die Richtung des elektrischen Feldes ist bei dem hier abgebildeten und bisher ausschließlich benutzten Stator parallel zu den Zylinderachsen, bei laufender Apparatur also senkrecht zum Geschwindigkeitsgradienten.

In den Deckel der Couette-Apparatur sind — rotationssymmetrisch zur Rotorachse — drei Stehbolzen eingesetzt, die in entsprechende Bohrungen des Statorzentrierflansches greifen. Ist der Stator eingesetzt, so fällt seine Achse mit der des Rotors praktisch zusammen. Deckel und Zentrierflansch können außerdem noch miteinander verschraubt werden. Die Zentralbohrung des Deckels ist mit einem Kunststoffring ausgekleidet, damit die empfindliche Oberfläche des Stators beim Einsetzen nicht verletzt wird.

Das Widerstandsthermometer liegt 0,1 mm unterhalb der Statoroberfläche und zeigt darum nur bei sehr niedrigen Tourenzahlen die Temperatur der Flüssigkeit im Meßspalt an. Bei höheren Tourenzahlen ist die Temperatur am Ort des Thermometers niedriger als im Spalt, und das Thermometer muß infolgedessen geeicht werden, indem man den Stator mit Wasser konstanter Temperatur durchspült, in ein Bad variabler Temperatur eintaucht und bei verschiedenen Temperaturdifferenzen ΔT zwischen dem Inneren des Stators und dem Bad die entsprechenden Widerstände des Thermometerdrahtes bestimmt. Diesem Eichverfahren liegt die angenähert richtige Annahme zugrunde, daß bei laufender Couette-Apparatur die Temperatur über den ganzen Querschnitt des Meßspaltes hin konstant ist. Der Widerstand des Thermometerdrahtes wird in einer Wheatstone-Brücke gemessen.

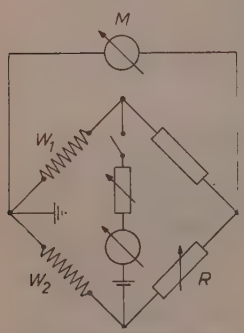


Abb. 2. Meßbrücke für Widerstandsthermometer

In Abb. 2 bedeutet W_1 den Thermometerdraht und W_2 einen genau gleichen Draht im Thermostatenwasser. Die Brücke wird bei stehender Apparatur, also bei $W_1 = W_2$ ($\Delta T = 0$), abgeglichen und dann durch die Erwärmung

des Thermometerdrahtes beim Rotieren des Außenzylinders verstimmt. Der Ausschlag des Meßinstrumentes (M) ist dabei für gleiche ΔT in dem von uns benutzten Meßbereich zwischen 20° C und 50° C unabhängig von der Temperatur im Stator. Als Nullinstrument (M) diente ein Multiflex-Galvanometer[38]. Die Empfindlichkeit der gesamten Temperaturmeßeinrichtung ist $1{,}2 \cdot 10^{-2}$° C pro Skalenteil des Galvanometers (M).

Elektrische Meßanordnung

Das Blockdiagramm der Meßanordnung für die Leitfähigkeitsbestimmungen ist auf Abb. 3 dargestellt.

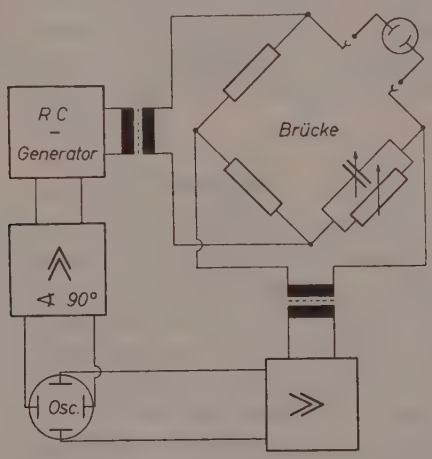


Abb. 3. Blockdiagramm der elektrischen Meßanordnung

Als Sender diente ein RC-Tieftongenerator[39], die Leitfähigkeiten wurden bei 1000 Hz und 2,5 V mit einer Siemens-Scheinwiderstandsmeßbrücke gemessen. Als Nullinstrument benutzten wir einen Philips-Niederfrequenz-Oszillographen.

Substanzen

Für alle Messungen wurde Cetyl-Trimethyl-Ammonium-Bromid ($CTAB$) verwandt (Schuchard, München).

[38] Multiflex-Galvanometer: Empfindlichkeit $= 2{,}5 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skalenteil.

[39] 1 bis 10000 Hz, Rohde & Schwarz Tieftongenerator.

Analyse nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Alkohol:

	gefunden:	berechnet:
C	62,74%	62,60%
H	11,50%	11,64%
N	3,85%	3,85%
Br	21,10%	21,95%

Analysen

Die Lösungen mußten häufig heiß eingefüllt werden und konzentrierten sich dabei durch Verdampfen von Wasser noch ein wenig. Aus diesem Grunde nahmen wir die Konzentrationsbestimmung der Seifenlösungen im Anschluß an die Leitfähigkeits-Messungen vor. Die Lösungen wurden bis zur Gewichtskonstanz bei 80 °C getrocknet. Alle Konzentrationen sind in Gewichtsprozenten (g *CTAB* in 100 g Lösung) angegeben.

Messungen

Die Richtung des elektrischen Feldes liegt bei allen Messungen parallel zu den Zylinderachsen. Abb. 4 zeigt, wie sich mit wachsender Tourenzahl des Rotors die Leitfähigkeit und die Temperatur im Meßspalt gleichzeitig ändern (Kurven mit Meßpunkten). Der wirklich gemessene Effekt ist danach eine Überlagerung von Leitfähigkeitserniedrigung infolge Orientierung der Mizellen und Leitfähigkeitserhöhung auf Grund von Wärmeproduktion.

Will man isotherme Anisotropiekurven erhalten, so zeichnet man zweckmäßig die Meßpunkte in ein Leitfähigkeits-Temperatur-Diagramm mit der Tourenzahl als Parameter ein und interpoliert graphisch. Das Verfahren wird durch Abb. 5 erläutert. Man sieht, daß die Meßpunkte der beiden abgebildeten Meßreihen mit wachsender Tourenzahl zu kleineren Leitfähigkeiten und höheren Temperaturen wandern, und daß der Orientierungs- und der Temperatureinfluß auf die Leitfähigkeit von gleicher Größenordnung sind. Da die Genauigkeit der Anisotropiemessungen also wesentlich von der Präzision der Temperaturbestimmungen abhängt, wurden die einzelnen Leitfähigkeits- und Temperaturwerte jeweils in einem Minimum der periodischen Temperaturschwankungen des Thermostaten abgelesen. Die Exaktheit der Temperaturbestimmungen war dann nur noch durch die Genauigkeit der Temperaturmeßeinrichtung begrenzt ($\pm$ 0,02 °C).

Abb. 5 würde — im hier gewählten Maßstab zu höheren und tieferen Konzentrationen hin vervollständigt — über 2 bis 3 Seiten reichen und eignet sich infolgedessen nicht zur übersichtlichen Darstellung der Messungen.

Die Reproduzierbarkeit einer Meßreihe (d. h. aller bei einer eingestellten Thermostatentemperatur aufgenommenen Meßpunkte) ist unabhängig von Temperatur und Konzentration und bei rotierender Apparatur auch unabhängig von der Tourenzahl.

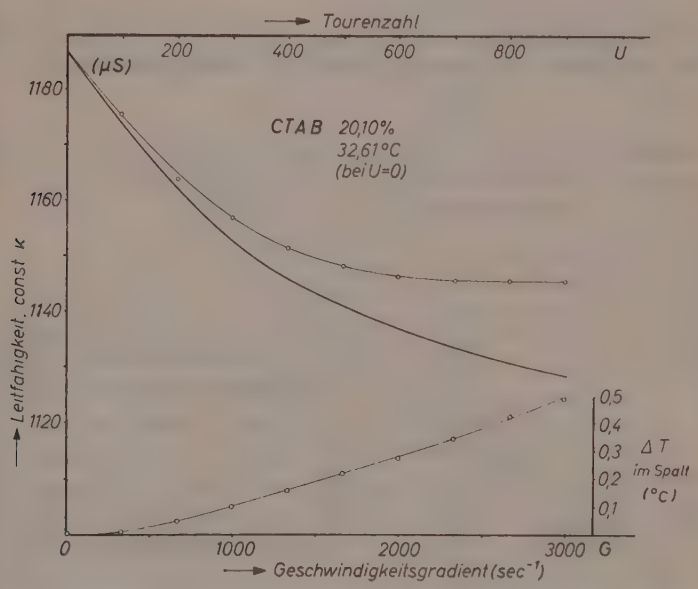


Abb. 4. Gemessene Leitfähigkeitserniedrigung und Temperaturerhöhung bei wachsendem Geschwindigkeitsgradienten (Kurven mit Meßpunkten) und daraus ermittelte isotherme Leitfähigkeitserniedrigung. Die Temperatur des Thermostatenwassers bleibt bei der Aufnahme einer solchen Meßreihe praktisch konstant. $\varkappa$ = sp. Leitfähigkeit, μS = Mikrosiemens

Da alle im Laufe dieser Arbeit gemessenen Leitfähigkeiten zwischen etwa 1500 und 600 μS liegen, ergibt sich aus dem mittleren absoluten Fehler einer Messung von

$\pm$ 0,3 μS in ruhender und
$\pm$ 0,4 μS in rotierender Apparatur

ein mittlerer relativer Fehler von rund

$\pm 0{,}2 - \pm 0{,}5\,^0/_{00}$ in ruhender und
$\pm 0{,}3 - \pm 0{,}7\,^0/_{00}$ in rotierender Apparatur.

Die Reproduzierbarkeit der durch Erwärmen und Abkühlen der stehenden Apparatur gewonnenen Ruheleitfähigkeit ($\varkappa^\circ$)-Temperatur-Kurven ist schlechter (vgl. Abb. 5). Der mittlere absolute Fehler ist hier

$\pm 0{,}9\ \mu$S, der mittlere relative Fehler also etwa
$\pm 0{,}6 - \pm 1{,}5\,^0/_{00}$.

Die einzelnen Meßreihen wurden daher zur graphischen Auswertung auf eine (gleichfalls graphisch) gemittelte $\varkappa^\circ$-T-Kurve bezogen.

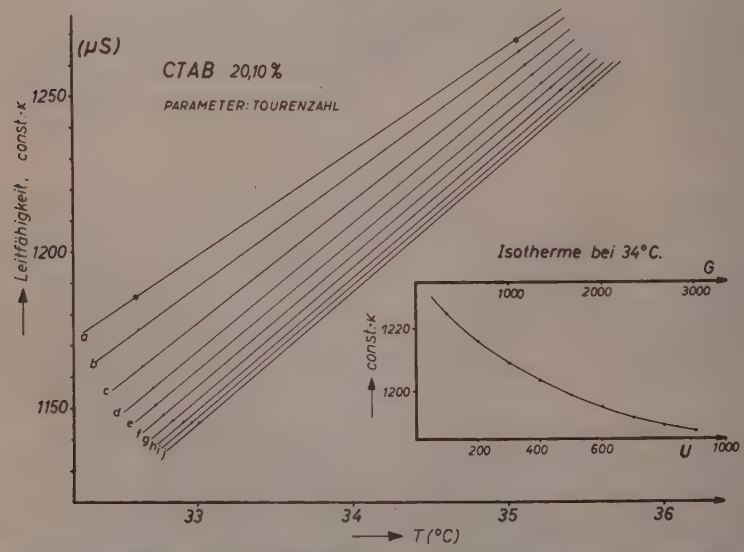


Abb. 5. Leitfähigkeit-Temperatur-Diagramm zur graphischen Auswertung. Parameter: Tourenzahl, von oben nach unten 0, 100, 200, 300, ... 900

Ergebnisse

1. Temperaturabhängigkeit der Anisotropieisothermen

Die Lösungen wurden im allgemeinen bei 40 °C in die Apparatur eingefüllt und die Meßreihen ließen sich am schnellsten gewinnen, wenn man — bei 40° C beginnend — die Apparatur in Stufen von 2° C bis 3 °C abkühlte und auf jeder Stufe eine Meßreihe aufnahm.

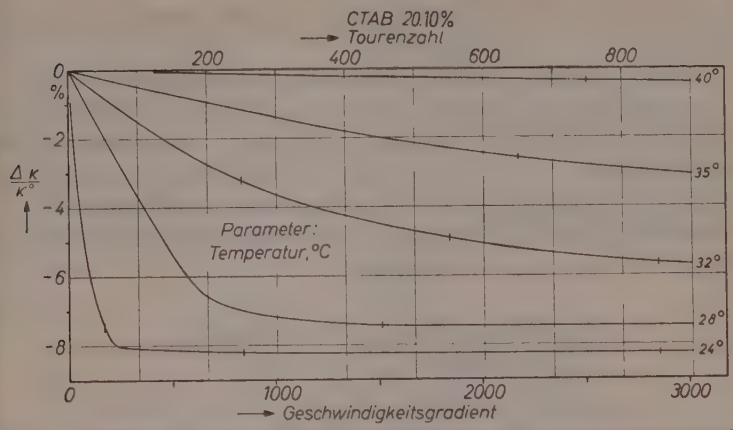


Abb. 6. Anisotropie (relative Leitfähigkeitsänderung in % der Ruheleitfähigkeit) bei wachsendem Geschwindigkeitsgradienten. Parameter: Temperatur. Senkrechte Striche : Fehlergrenzen

Die graphische Auswertung lieferte eine Schar von Anisotropie-Isothermen, wie sie in Abb. 6 gezeichnet sind. Der Übersichtlichkeit halber wurde ungefähr die Hälfte der gemessenen Isothermen weggelassen. (Die relative Leitfähigkeitsänderung soll von jetzt ab einfach „Anisotropie" genannt werden.)

Die Kurven fallen beim Geschwindigkeitsgradienten $G = 0$ linear ab und münden bei höheren G in einen Sättigungswert ein. Mit abnehmender Temperatur wird die Anfangsneigung steiler (Abb. 7), die negative Anisotropie wächst, und die Sättigung wird bereits bei kleineren Tourenzahlen erreicht. Zur Erzeugung einer bestimmten Anisotropie sind bei

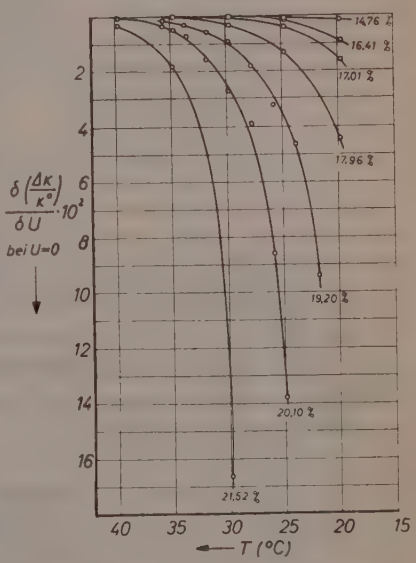


Abb. 7. Anfangsneigung der Isothermen der Abb. 6 (20,10% $CTAB$) und anderer Isothermen als Funktion der Temperatur.
Parameter: Konzentration

höheren Temperaturen größere Geschwindigkeitsgradienten erforderlich als bei tieferen Temperaturen.

Legt man bei verschiedenen Geschwindigkeitsgradienten Schnitte durch die Isothermenschar der Abb. 6, so erhält man Abb. 8a, ein Anisotropie-Temperatur-Diagramm mit G, resp. U als Parameter, das sich von einem für die graphische Auswertung gezeichneten Diagramm von der Art der Abb. 5 im Prinzip nicht unterscheidet, aber die entsprechenden Kurven auf kleinerem Raum und darum übersichtlicher darstellt.

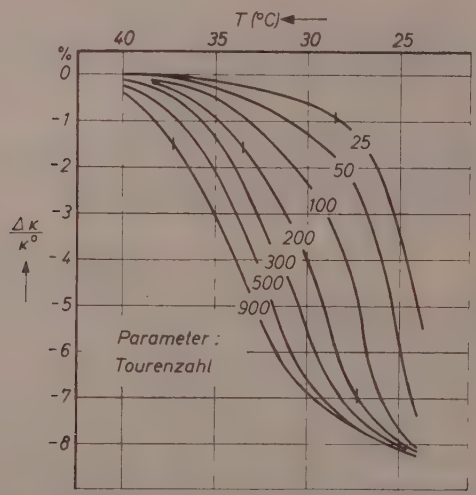


Abb. 8a. Anisotropie – Temperatur. Konzentration: 20,10% *CTAB*. Parameter: Tourenzahl. Senkrechte Striche: Fehlergrenzen

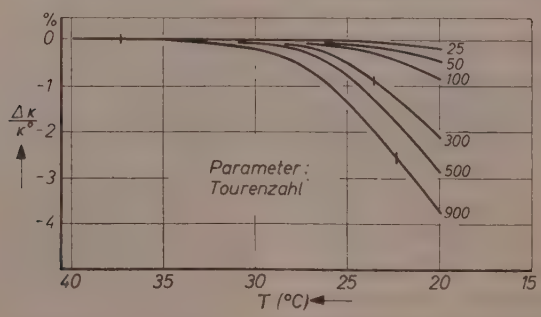


Abb. 8b. Anisotropie – Temperatur. Konzentration: 16,41% *CTAB*. Parameter: Tourenzahl. Senkrechte Striche: Fehlergrenzen

Die Kurven drängen sich mit wachsendem Geschwindigkeitsgradienten zusammen und konvergieren, wenigstens bei niedrigen Temperaturen, zu einer Grenzkurve maximaler Anisotropie. Bei höheren Temperaturen — in Abb. 8a oberhalb von 45 °C — läßt sich mit den bisher erreichten Geschwindigkeitsgradienten keine Anisotropie mehr erzwingen. Abb. 8b zeigt am Beispiel einer etwas weniger konzentrierten Lösung, wie sich die zu verschiedenen Geschwindigkeitsgradienten gehörigen Anisotropie-Temperatur-Kurven vereinigen und in einem verhältnismäßig schmalen Temperaturbereich in $\frac{\Delta \varkappa}{\varkappa^0} = 0$ einmünden.

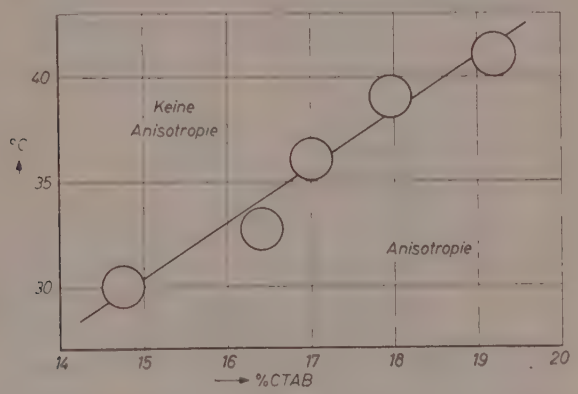


Abb. 9

Eine sehr ähnliche Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit zeigt auch die Strömungsdoppelbrechung von *Na*-Oleat-Lösungen[40].

Es scheint so, als ob sich das Temperatur-Konzentrations-Diagramm der stabilen *CTAB*-Lösungen in zwei Gebiete teilen ließe (Abb. 9). Im unteren kann man Leitfähigkeitsanisotropien erzeugen und im oberen nicht.

Die Existenz dieser zwei Gebiete würde die Annahme einer „zweiten kritischen Konzentration" in Seifenlösungen bestätigen, die auf Grund verschiedener experimenteller Befunde von STAUFF[41], VETTER[42] und

[40] P. A. THIESSEN und E. TRIEBEL, Z. physik. Chem., Abt. A **156** (1931) 309.
[41] J. STAUFF, Kolloid-Z. **89** (1939) 224.
[42] R. J. VETTER, J. physic. Chem. **51** (1947) 262.

Ekwall[43, 44] geäußert wurde. Die Schärfe der Trennungslinie muß durch Messungen bei größeren Geschwindigkeitsgradienten noch bestimmt werden.

2. Konzentrationsabhängigkeit der Anisotropie-Isothermen

Die Abb. 10 und 11 ähneln sehr stark den Abb. 6 und 7, beschreiben aber den Anisotropie-Effekt bei konstanter Temperatur und variabler Konzentration. Die Fehlergrenzen sind die gleichen wie auf den Abb. 6 und 7.

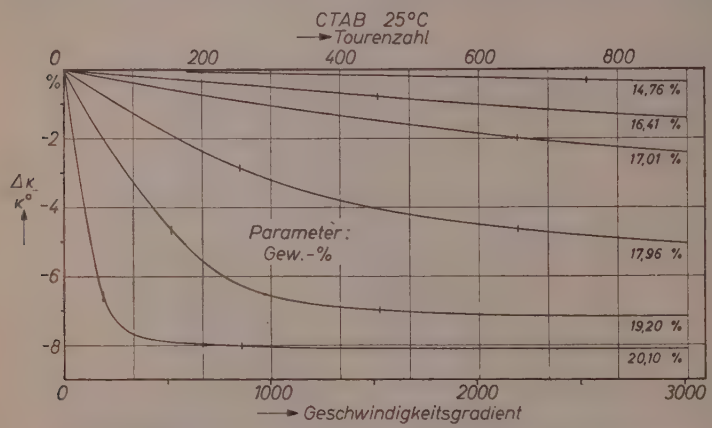


Abb. 10. Anisotropie — Tourenzahl. Parameter: Konzentration

Eine Konzentrationserhöhung hat auf die Anisotropie einen qualitativ gleichen Einfluß wie eine Temperaturerniedrigung: Die Anfangsneigungen der Isothermen werden steiler, der konstante Endwert sinkt und ein bestimmter Anisotropie-Effekt wird bei größerer Konzentration schon mit kleinerem Geschwindigkeitsgradienten erzielt als bei kleinerer Konzentration.

*

Eine Anisotropie läßt sich nur in einem relativ schmalen Temperatur- und Konzentrationsbereich mühelos messen, etwa zwischen 18° und 40 °C und zwischen 13 und 23 Gewichtsprozenten. Bei höheren Temperaturen werden die Konzentrationsveränderungen durch Verdampfen von Wasser schon während der Aufnahme einer Meßreihe, also innerhalb von 10 Minuten, merklich, bei tieferen Temperaturen

[43] P. E. Ekwall, Kolloid-Z. **136** (1954) 37.

[44] P. E. Ekwall, J. Colloid Sci., Suppl. **1** (1954) 66.

kristallisiert die Seife aus. Hochkonzentrierte Lösungen lassen sich auch in der Wärme wegen ihrer hohen Viskosität nur schlecht blasenfrei in die Apparatur füllen und Lösungen mit einer Konzentration von weniger als etwa 13 Gewichtsprozenten geben oberhalb ihres Kristallisationspunktes keinen Anisotropie-Effekt mehr.

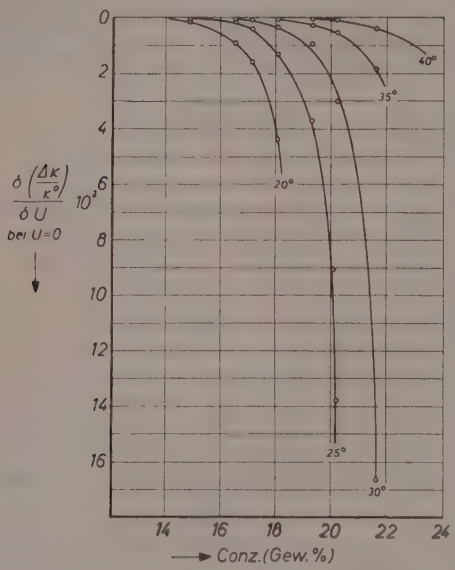


Abb. 11. Anfangsneigung der Isothermen der Abb. 10 (25°C) und anderer Isothermen. Parameter: Temperatur

3. Relaxation der Anisotropie

Es war oben gesagt worden, daß man die zu einer bestimmten Seifenkonzentration gehörige Serie von Meßreihen am schnellsten erhält, wenn man die Apparatur stufenweise abkühlt und auf jeder Stufe bei verschiedenen Tourenzahlen Leitfähigkeit und Temperatur im Spalt mißt. Bei fortschreitendem Abkühlen gerät man — bei hoher Konzentration früher, bei niedriger Konzentration später — in ein Temperaturgebiet, in dem die Leitfähigkeit nach Abschalten und Stillstand des Rotors nicht sofort wieder auf den Ruhewert hinaufspringt, sondern nur noch träge zurückkriecht.

Entsprechende Leitfähigkeit-Zeit-Kurven sind in Abb. 12 wiedergegeben. Sie zeigen einen S-förmigen Verlauf, wenn man von ihrem

ersten Teil unmittelbar nach dem Abschalten absieht. Da sich diese Relaxationserscheinung noch nicht mathematisch formulieren läßt, sollen die Kurven vorläufig durch ihre Halbwertszeiten charakterisiert werden: Die Zeit, vom Augenblick des Abschaltens an, in welcher die Anisotropie um die Hälfte zurückgeht.

Beim Abkühlen steigen die Halbwertszeiten in einem Intervall von 2° C bis 3° C um mindestens 3 Zehnerpotenzen, von Sekunden auf mehrere Stunden. Gleichzeitig verwandelt sich die ursprünglich bewegliche

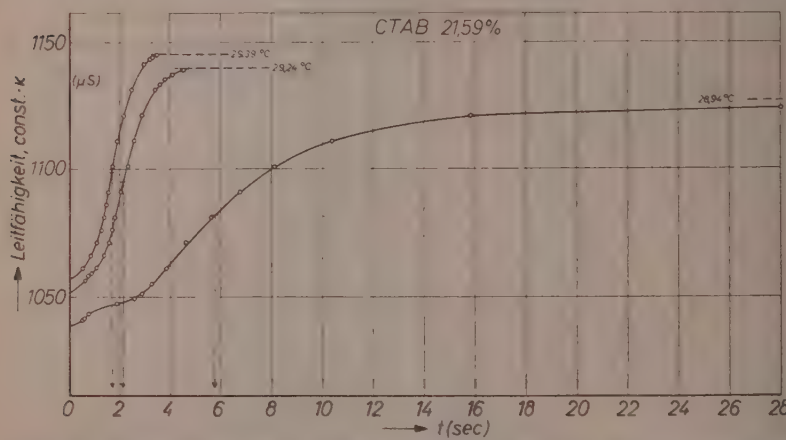


Abb. 12. Relaxationskurven. Die gestrichelten und mit Temperaturen bezifferten Linien geben die Leitfähigkeiten der ruhenden Lösungen an, in welche die Relaxationskurven einmünden. Die Pfeile zeigen auf die Halbwertszeiten

Lösung kontinuierlich über einen dickflüssigen, klaren und noch stabilen Sirup in eine steife, trübe Paste, aus welcher bei weiterem Abkühlen die Seife schließlich mit langer Verzögerung auskristallisiert (Abb. 13).

Die Relaxationszeiten lassen sich messen, wenn sie länger werden als die Auslaufzeit des Rotors nach dem Abschalten: ungefähr eine Sekunde; das tritt beim Abkühlen der Lösungen, je nach ihrer Konzentration, 2° C bis 5° C oberhalb der Kristallisationstemperatur ein. Der steile Anstieg der Relaxationszeiten geht dem Auskristallisieren der Seife unmittelbar voraus. Die Anisotropie und ihre Relaxation in großer Nähe des Kristallisationspunktes konnten noch nicht quantitativ gemessen werden, da *CTAB* zur Bildung übersättigter Lösungen neigt.

Auch die Strömungsdoppelbrechung von viskosen *Na*-Oleat-Lösungen kann lange Relaxationszeiten aufweisen. So berichteten Thiessen

und TRIEBEL[40], daß 24 Stunden nach Aufhören der Strömung noch orientierte Bereiche unter dem Polarisationsmikroskop zu erkennen waren.

Es ist auffällig, daß die Leitfähigkeits-Temperatur-Kurven der ruhenden isotropen Lösungen, denen man schon die Möglichkeit einer Anisotropie-Erzeugung nicht ansehen kann, auch über den schmalen Temperaturbereich, in dem der Anstieg der Relaxationszeiten liegt, glatt hinweglaufen (Abb. 13).

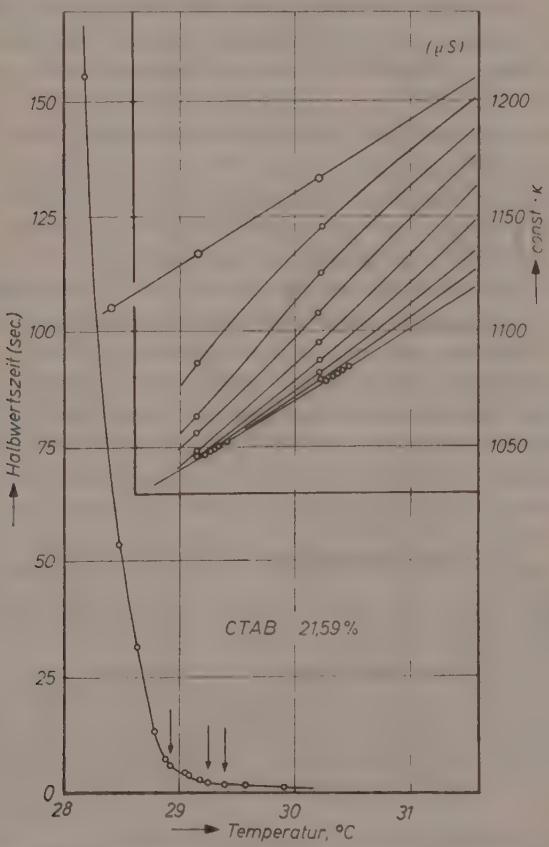


Abb. 13. Hauptfigur: Anstieg der Halbwertszeiten bei fallender Temperatur. Die Pfeile liegen bei den Temperaturen der drei Relaxationskurven der Abb. 12. Nebenfigur: Leitfähigkeit-Temperatur-Diagramm im Bereich des Anstiegs der Halbwertszeiten. Parameter: Tourenzahl U. (Von oben nach unten: $U = 0, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 400$ und > 400.)

Diskussion

Zur Erklärung der Leitfähigkeitsanisotropie ist es vorläufig ausreichend, eine Richtungsabhängigkeit des hydrodynamischen Strömungswiderstandes anisodimensionaler Teilchen anzunehmen[45]. Da in dieser Arbeit nur Leitfähigkeitsänderungen parallel zu den Zylinderachsen und bei mittleren Geschwindigkeitsgradienten gemessen worden sind, müssen eine vollständige Erklärung der Meßkurven und eine mathematisch-theoretische Behandlung des Themas aufgeschoben werden, bis weitere Meßergebnisse bei kleinen und großen Geschwindigkeitsgradienten und mit anderen Elektrodenanordnungen vorliegen.

Allerdings könnte die Existenz von zwei Gebieten im Temperatur-Konzentrations-Diagramm (Abb. 9) bereits einen Hinweis auf die Solstruktur geben, desgleichen der steile Anstieg der Relaxationszeiten in einem engen Temperaturintervall (Abb. 13).

In schnell eingedampften und übersättigten Solen sind sowohl Faden- als auch Plattenstrukturen direkt beobachtet worden[46, 47] und in verdünnten Solen — dicht oberhalb der kritischen Mizellkonzentration — existieren nach der Meinung der meisten Autoren nur Kugelmizellen. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Überschreiten der Grenzlinie auf Abb. 9 von oben nach unten eine Umwandlung oder Aggregation der kugeligen Mizellen zu nichtkugeligen orientierbaren Mizellen bedeutet, und daß die Ursache für den Anstieg der negativen Anisotropie beim weiteren Abkühlen oder Konzentrieren in einem Wachsen der im unteren Gebiet stabilen Platten oder Stäbchen zu suchen ist. Weiter läßt der glatte Temperaturverlauf der Ruheleitfähigkeiten vermuten, daß die Mizellen im Anisotropiegebiet — auch beim Anstieg der Relaxationszeiten — stetig wachsen und nicht so abrupt wie bei der kritischen Konzentration der Mizellbildung.

Unter diesen Annahmen und der zusätzlichen Bedingung, daß das Scheren der Lösungen die ursprünglichen Mizellformen wenigstens im Prinzip nicht verändert[48], läßt sich der plötzliche Anstieg der Relaxationszeiten am einfachsten durch eine mechanische Rotationshemmung

---

[45] R. Gans, Ann. Physik **86** (4. Folge) (1928) 652.

[46] H. Thiele, Kolloid-Z. **125** (1952) 31.

[47] W. Kling, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 264.

[48] Die Konstanz der Anisotropie-Grenzwerte bis zu hohen Tourenzahlen hin spricht dafür, daß die Mizellen bei den bisher erreichten Geschwindigkeitsgradienten noch nicht zerrissen werden.

angenähert gleich großer und steifer Mizellen deuten: Die Platten oder Stäbchen wachsen stetig, bis ihr mittlerer Durchmesser resp. ihre Länge gleich ihrem mittleren Abstand geworden ist, bis ihre Rotationsellipsoide ineinander dringen. Von hier ab kann sich eine durch Scheren erzwungene Mizellorientierung oder -ordnung beim Aufhören der Scherkraft nur noch sehr langsam oder gar nicht mehr auflösen, was sich in einem plötzlichen Anstieg der Relaxationszeiten äußern muß. Der Leitfähigkeit-Temperaturverlauf der ruhenden Lösung und die Anisotropieeffekte sollten nach dieser Vorstellung durch den Übergang von freier zu gehemmter Rotation nicht merklich beeinflußt werden.

Eine behinderte Rotation stäbchenförmiger Mizellen schlug bereits HARKINS als Erklärung für das Auftauchen der Röntgen-I-Banden bei einer „2. kritischen Konzentration" vor[49]. Auf Grund der vorliegenden Meßergebnisse glauben wir jedoch, daß zumindest eine mechanische Rotationshemmung erst bei höheren Konzentrationen auftritt und als Ursache einer „3. krit. Konzentration" anzusehen ist. Wir halten es aber für wahrscheinlich, daß einander abstoßende stab- oder plattenförmige Mizellen nicht nur ihre Schwerpunkte in eine Ordnung zwingen — wie HARTLEY[50] es für Kugelmizellen fordert —, sondern daß sie sich bei genügender Annäherung auch elektrostatisch gegenseitig zu orientieren vermögen[51], schon bevor ihre Rotationsellipsoide sich berühren. Eine solche elektrostatische Fernorientierung ist hinreichend für die Deutung der Röntgen-I-Banden. Die mechanische Rotationshemmung der Mizellen wird durch eine elektrostatische Ausrichtung natürlich noch verstärkt.

Herrn Prof. Dr. K. F. BONHOEFFER danke ich für sein großes Interesse und die intensive Förderung der Arbeit, den Herren Mechanikermeistern F. WÜRRIEHAUSEN, A. LÜBECK und F. HILKE für den sorgfältigen Bau der Couette-Apparatur und Herrn K. GÖTZ für seine ständige Hilfe bei der Durchführung der Arbeit. Zu besonderem Dank bin ich Herrn G. RICHTER für zahlreiche Diskussionen und wichtige Anregungen verpflichtet.

Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

---

[49] W. P. HARKINS, J. chem. Physics **16** (1948) 156.
[50] G. S. HARTLEY, Nature [London] **163** (1949) 767.
[51] M. JOLY, Kolloid-Z. **126** (1952) 77.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 338—354 (1956)

On the Stability of Cyclobutadiene, Cyclopentadienyl Radical, and the Benzene Plus One Ion: A Comparison of the Molecular Orbital and Valence Bond Predictions

By

ANDREW D. LIEHR[1]

(Received 23. 7. 56)

Abstract

The stability of the planar cyclic forms of C_4H_4, C_5H_5, and $C_6H_6^+$ is discussed on the basis of both the simple molecular orbital and valence bond theories. It is found that, although both theories predict non-cyclic configurations for C_5H_5 and $C_6H_6^+$, the valence bond theory predicts a stable square configuration for C_4H_4 while the molecular orbital theory predicts a stable rectangular form.

Introduction

In this note we shall discuss the configurational stability of C_4H_4, C_5H_5, and $C_6H_6^+$, employing a perturbation technique, by both the molecular orbital and valence bond approximations. We assume as our equilibrium configuration that of a cyclic polyene. Using wave functions appropriate for such an equilibrium configuration, we evaluate the average energy of a given electronic state. Upon obtaining the average energy we minimize it with respect to nuclear displacements. If we find that the minimum does not lie at the assumed initial molecular configuration, we have immediately the information that the starting configuration was not actually stable. This is found to be the case for C_4H_4, C_5H_5, and $C_6H_6^+$ in the molecular orbital approximation, and for C_5H_5 and $C_6H_6^+$ in the valence bond approximation.

[1] National Science Foundation Post-doctoral Fellow 1955–1956. Now at Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey.

Molecular Orbital Approximation

a) Cyclobutadiene. — It is well-known that the singlet state functions of C_4H_4 in the square configuration are[2]

$$\begin{aligned} \Theta_x &= (2)^{-1/2}\,[\Theta_1 + \Theta_{-1}] = (2)^{1/2}\,Rl.\,\Theta_1 \\ \Theta_y &= i\,(2)^{-1/2}\,[\Theta_1 - \Theta_{-1}] = (2)^{1/2}\,Im.\,\Theta_1 \\ \Theta_z &= (2)^{-1/2}\,[\Theta_2 + \Theta_{-2}] = (2)^{1/2}\,Rl.\,\Theta_2, \end{aligned} \tag{1}$$

where

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= (4!)^{-1/2}\,|\psi_0(1)\,\bar{\psi}_0(2)\,\psi_1(3)\,\bar{\psi}_1(4)| = \Theta^*_{-1} \\ \Theta_2 &= (4!)^{-1/2}\,|\psi_0(1)\,\bar{\psi}_0(2)\,\psi_1(3)\,\bar{\psi}_{-1}(4)| = \Theta^*_{-2} \\ \psi_l &= \frac{1}{2}\sum_{r=0}^{3}(\omega^l)^r q_r, \quad \omega = \exp\,[2\pi i/4], \quad l = 0, \pm 1, 2. \end{aligned} \tag{2}$$

In equation (2) q_r is, of course, the $2pz$ atomic orbital associated with carbon atom r. In semi-empirical molecular orbital theory, the configurations Θ_S ($S = x, y, z$) are degenerate. Since Θ_x, Θ_y, and Θ_z are of symmetry species B_{2g}, B_{1g}, and A_{1g}, respectively, these functions are only accidentally degenerate. However, Moffitt and Scanlan[3] have shown that the $^1B_{2g}$, $^1B_{1g}$, and $^1A_{1g}$ states remain close together even in the more exact theory; and so we can, to a fair approximation, regard them actually degenerate. This approximation allows us to calculate the energy changes due to nuclear displacements in a more simple manner.

Neglecting the hydrogen atoms, a square configuration of four carbon atoms can undergo, aside from the trivial displacements of translation and rotation, nuclear displacements having the following symmetry species[4,5]:

$$\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + E_u. \tag{3}$$

Now, if we displace the nuclei, the π-electronic molecular Hamiltonian is changed from $\mathfrak{H}_0$, for the undisturbed configuration, to $\mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}'$, for the disturbed configuration. Since the perturbation $\mathfrak{H}'$ must then have the same symmetry as the nuclear displacements creating it, we

[2] D. P. Craig, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202** (1950) 498.

[3] W. E. Moffitt and J. Scanlan, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **220** (1953) 530—41.

[4] E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

[5] G. Herzberg, Infrared and Raman-Spectra of Polyatomic Molecules, D. van Nostrand, New York 1945.

have the symmetry of the π-electronic perturbation $\mathfrak{H}'$ is also given by (3).

In order for two configurational functions Θ_S and Θ_T to be capable of interacting under a perturbing influence $\mathfrak{H}'$, we must have

$$H'_{ST} = \int \Theta_S^* \mathfrak{H}' \Theta_T \neq 0. \tag{4}$$

The vanishing or non-vanishing of integrals such as H'_{ST} is easily predicted by use of group theory. This discipline tells us that, unless the functional product $\Theta_S^* \Theta_T$ has the same symmetry as $\mathfrak{H}'$, H'_{ST} vanishes[4,6]. Thus since the functional product $\Theta_x^* \cdot \Theta_y$ is of symmetry A_{2g}, we can immediately say

$$H'_{xy} = 0. \tag{5}$$

A similar argument applied to H'_{xz} and H'_{yz} yields the information that Θ_x and Θ_y may formally interact with Θ_z only under nuclear displacements of symmetry species B_{2g} and B_{1g}, respectively.

Thus, to calculate the matrix elements which describe the perturbation, one must explicitly perform the integrations

$$\begin{aligned} H'_{yz} &= H'_{zy} = \int \Theta_y^* \mathfrak{H}' \Theta_z \, d\tau \\ H'_{xz} &= H'_{zx} = \int \Theta_x^* \mathfrak{H}' \Theta_z \, d\tau \\ H'_{TT} &= \int \Theta_T^* \mathfrak{H}' \Theta_T \, d\tau, \quad (T = x, y, z). \end{aligned} \tag{6}$$

These integrations are straightforward and can be performed easily if one makes use of the Slater technique for reducing integrals over determinental wave functions[6,7].

The results are

$$\begin{aligned} H'_{yz} &= \frac{1}{2} \sum_{s,r=0}^{3} \sin (r + s) \frac{2\pi}{4} \delta\beta_{rs} \\ H'_{xz} &= \frac{1}{2} \sum_{s,r=0}^{3} \cos (r + s) \frac{2\pi}{4} \delta\beta_{rs} \\ H'_{TT} &= \frac{1}{2} \sum_{s,r=0}^{3} \delta\beta_{rs}, \end{aligned} \tag{7}$$

where

$$\delta\beta_{rs} = \int \varphi_r \mathfrak{H}' \varphi_s \, d\tau = \beta_{rs} - \beta_{rs}^{\circ} \quad . \tag{8}$$

---

[6] H. EYRING, J. WALTER and G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, John Wiley and Sons, New York 1944.

[7] L. PAULING and E. B. WILSON, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York 1935.

In equation (8), β_{rs} is the value of the exchange integral, $\int \varphi_r \mathfrak{H} \varphi_s \, d\tau$, in the displaced configuration and β_{rs}° is its value in the undisplaced configuration. Using the standard semi-empirical molecular orbital approximation that $\beta_{rs} = 0$ unless $s = r \pm 1$, we have $\delta\beta_{rs} = 0$ unless $s = r \pm 1$. Thus,

$$\begin{aligned} H'_{TT} &= \sum_{r=0}^{3} \delta\beta_{r,r+1}\,, \; (T = x, y, z) \\ H'_{yz} &= \sum_{r=0}^{3} (-1)^r \, \delta\beta_{r,r+1} \\ H'_{xz} &= 0\,. \end{aligned} \tag{9}$$

Hence, in the approximation of (9), only the states $\Theta_y(^1B_{1g})$ and $\Theta_z(^1A_{1g})$ can interact. The nuclear displacement mixing these two states is that of symmetry species B_{1g}.

Employing as our zero-order perturbation function

$$\Omega = \sin\theta\,\Theta_z + \cos\theta\,\Theta_y\,, \tag{10}$$

we have that the relations

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}\,\Omega &= E_\pi \Omega\,, & E_\pi &= \pi\text{-electron energy}, \\ \mathfrak{H}^0 \Theta_T &= E_\pi^0\, \Theta_T & (T &= y, x, z) \end{aligned} \tag{11}$$

imply

$$E_\pi = E_\pi^0 + H'_{zz} \sin^2\theta + H'_{yz} \sin 2\theta + H'_{yy} \cos^2\theta\,. \tag{12}$$

Minimizing (12) with respect to θ then yields

$$\tan 2\theta = \frac{2\,H'_{yz}}{H'_{yy} - H'_{zz}}\,. \tag{13}$$

Since by (9) $H'_{yy} = H'_{zz}$ and $H'_{yz} \neq 0$, we have

$$2\theta = \pm\frac{\pi}{2} \qquad \text{(according as } H'_{yz} \text{ is positive or negative)} \tag{14}$$

Hence the appropriate zero-order wave functions are

$$\begin{aligned} \Omega_+ &= (2)^{-1/2}\,[\Theta_y + \Theta_z], \quad \left(2\theta = +\frac{\pi}{2}\right) \\ \Omega_- &= (2)^{-1/2}\,[\Theta_y - \Theta_z], \quad \left(2\theta = -\frac{\pi}{2}\right). \end{aligned} \tag{15}$$

The corresponding π-electron energies are given by

$$E_\pi = E_\pi^{\circ} + \sum_{r=0}^{3} \delta\beta_{r,r+1} \pm \sum_{r=0}^{3} (-1)^r \, \delta\beta_{r,r+1}\,. \tag{16}$$

In equation (16) the plus sign goes with the solution Ω_+ and the minus with Ω_-. It is easily verified that the largest symmetry group to which

$\Omega_{\pm}$ belong is D_{2h}. Thus the configuration described by $\Omega_{\pm}$ is rectangular, not square.

We now seek to find the equilibrium bond distances $\bar{x}_{rs}$. To obtain these distances, we must minimize the total energy, V, which is equal to the sum of the π-electronic energy, E_{π}, plus the σ-bond energy, F; that is, we wish

$$\frac{\delta V}{\delta x_{rs}} = 0 = \frac{\delta E_{\pi}}{\delta x_{rs}} + \frac{\delta F}{\delta x_{rs}}. \tag{17}$$

But $E_{\pi} = E_{\pi}(\theta, \beta_{rs})$, so

$$\frac{\delta E_{\pi}}{\delta x_{rs}} = \frac{\delta E_{\pi}}{\delta \theta} \frac{\delta \theta}{\delta x_{rs}} + \sum_{t,u} \frac{\delta \beta_{tu}}{\delta x_{rs}} \frac{\delta E_{\pi}}{\delta \beta_{tu}} = \sum_{t,u} \frac{\delta \beta_{tu}}{\delta x_{rs}} \frac{\delta E_{\pi}}{\delta \beta_{tu}}, \tag{18}$$

the last relation following from the restriction of E_{π} by $\frac{\delta E_{\pi}}{\delta \theta} = 0$ [see equation (13)]. To further simplify the problem we employ the LENNARD-JONES approximation for β_{rs}, which is[8]

$$2\beta_{rs} = \frac{1}{2}\varkappa(x_{rs} - d)^2 - \frac{1}{2}\sigma(x_{rs} - s)^2 + \text{constant},$$

where $d = 1.33$ Å $= C - C$ distance in C_2H_4, and $s = 1.54$ Å $= C - C$ distance in C_2H_6. $\varkappa = C - C$ force constant in C_2H_4, and $\sigma = C - C$ force constant in C_2H_6. (19)

This equation is just the statement that the π-electronic energy of ethylene, $2\beta_{r,r+1}$ (usually denoted by 2β), is approximately equal to the difference between the double-bond harmonic potential in ethylene and the single bond harmonic potential in ethane, to within a constant. This approximation neglects complications such as hyperconjugation, hybridization, non-parabolic potentials, and so forth. Letting x^0 be the bond distance in the square configuration, we have

$$2\beta^0_{r,r\pm1} = \frac{1}{2}\varkappa(x^0 - d)^2 - \frac{1}{2}\sigma(x^0 - s)^2 + \text{constant}, \tag{20}$$

and so by (8)

$$\begin{aligned} 2\,\delta\beta_{r,r\pm1} = {} & \frac{1}{2}\varkappa[(x_{r,r\pm1} - d)^2 - (x^0 - d)^2] \\ & - \frac{1}{2}\sigma\,[(x_{r,r\pm1} - s)^2 - (x^0 - s)^2]. \end{aligned} \tag{21}$$

Also, the single bond energy F can be represented in this same approximation as[8]

$$F = \frac{1}{2}\sigma \sum_{r=0}^{3} (x_{r,r\pm1} - s)^2 + \text{constant}. \tag{22}$$

[8] J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 158 (1937) 280.

Thus substitution of (21) and (22) into (17) and (18) yields the equilibrium distances $\bar{x}_{rs}$ as

$$\bar{x}_{rs} = \frac{s + \frac{1}{2}\frac{\delta E_\pi}{\delta \beta_{rs}}[\varkappa d/\sigma - s]}{1 + \frac{1}{2}\frac{\delta E_\pi}{\delta \beta_{rs}}[\varkappa/\sigma - 1]}. \tag{23}$$

Using the numerical values $\varkappa = 9.80 \cdot 10^5$ dynes/cm., $\sigma = 4.96 \cdot 10^5$ dyne/cm., $d = 1.33$ Å and $s = 1.54$ Å in equations (16) and (23), we obtain the numerical results given in Table 1.

Table 1

2θ	Wave Function	Bond Distances	Energy	Symmetry
$\frac{\pi}{2}$	$\Omega_+ = (2)^{-1/2}[\Theta_y + \Theta_z]$	$\bar{x}_{01} = \bar{x}_{23} = d$ $\bar{x}_{12} = \bar{x}_{34} = s$	$V = V_0 - 20.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$	A_g in D_{2h}
$-\frac{\pi}{2}$	$\Omega_- = (2)^{-1/2}[\Theta_y - \Theta_z]$	$\bar{x}_{01} = \bar{x}_{23} = s$ $\bar{x}_{12} = \bar{x}_{34} = d$	$V = V_0 - 20.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$	A_g in D_{2h}
----	$\Omega = \Theta_T, (T = x, y\, z)$	$x^\circ = 1.401$Å*	$V = V_0$	$\Theta_x (B_{2g})\ \Theta_y (B_{1g})$ $\Theta_z (A_{1g})$ in D_{4h}

* This result was obtained by use of equation (23), E_π now being the π-electronic energy of the cyclic form of C_4H_4. In this form, equation (23) is the well-known formula of LENNARD-JONES for bond distances. See references (8) and (9), as well as C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc., Ser. A **169** (1939) 413 and C. A. COULSON and H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc., Ser A **193** (1948) 447.

We see from Table 1 that this calculation predicts that the aromatic form of cyclobutadiene is unstable. This result is not new; LENNARD-JONES and TURKEVICH obtained the same results in 1937, using a different technique[9]. W. E. MOFFITT and the author have also obtained these results by an analytical method to be published elsewhere[10, 11]. Hence we may say with assurance that the molecular orbital theory predicts that the square configuration of C_4H_4 is unstable. This statement is to be compared with the prediction of the valence bond theory given later.

[9] J. E. LENNARD-JONES and J. TURKEVICH, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **158** (1937) 297.

[10] A. D. LIEHR, The Interaction of Vibrational and Electronic Motions in Some Simple Conjugated Hydrocarbons, Thesis, Harvard University 1955.

[11] A. D. LIEHR and W. E. MOFFITT (to be published).

b) Cyclopentadienyl Radical—Employing the method of antisymmetrized molecular orbitals, we obtain for the cyclic form of C_5H_5 the following configurational functions:

$$\begin{aligned} \Theta_x &= (2)^{-1/2}\,[\Theta_1 + \Theta_{-1}] = (2)^{1/2}\,Rl.\,\Theta_1 \\ \Theta_y &= -\,i\,(2)^{-1/2}\,[\Theta_1 - \Theta_{-1}] = (2)^{1/2}\,Im.\,\Theta_1, \end{aligned} \tag{24}$$

where

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= (5!)^{-1/2}\,|\psi_0(1)\,\bar{\psi}_0(2)\,\psi_1(3)\,\bar{\psi}_1(4)\,\psi_{-1}(5)| = \Theta^*_{-1} \\ \psi_l &= (5)^{-1/2}\sum_{r=0}^{4}(\omega^l)^r\,\varphi_r, \quad \omega = \exp\,[2\pi i/5], \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2). \end{aligned} \tag{25}$$

In equation (24) we have only considered states with $S_z = +\frac{1}{2}$ since spin orthogonality prevents mixing with those of spin $S_z = -\frac{1}{2}$. Proceeding as in section a) we find the required perturbation matrix elements to be

$$\begin{aligned} H'_{xx} &= 1/5\sum_{s,r=0}^{4}\left[2 - 3\cos(s-r)\frac{2\pi}{5} - \cos(r+s)\frac{2\pi}{5}\right]\delta\beta_{rs} \\ H'_{xy} &= H'_{yx} = -\,1/5\sum_{s,r=0}^{4}\sin(r+s)\frac{2\pi}{5}\,\delta\beta_{rs} \\ H'_{yy} &= 1/5\sum_{s,r=0}^{4}\left[2 + 3\cos(s-r)\frac{2\pi}{5} + \cos(r+s)\frac{2\pi}{5}\right]\delta\beta_{rs}. \end{aligned} \tag{26}$$

Taking as our zero-order perturbation function

$$\Omega = \sin\theta\,\Theta_x + \cos\theta\,\Theta_y, \tag{27}$$

we find the π-electronic energy of C_5H_5 to be given by

$$E_\pi = E^\circ_\pi + H'_{xx}\sin^2\theta + H'_{xy}\sin 2\theta + H'_{yy}\cos^2\theta. \tag{28}$$

Minimizing (28) with respect to θ we find

$$\tan 2\theta = \frac{2H'_{xy}}{H'_{yy} - H'_{xx}}. \tag{29}$$

Now the largest point group to which $\Theta_j (j = \pm 1)$ belong is D_{5h}. For this point group the possible non-trivial nuclear displacements belong to the symmetry species [4, 5]

$$\Gamma = A'_1 + E'_1 + 2E'_2 + E''_2. \tag{30}$$

Since in D_{5h} the functional products $\Theta^*_j \cdot \Theta_k (j, k = \pm 1)$ composing the product $\Theta^*_S \cdot \Theta_T (S, T = x, y)$ have the symmetry $A'_1 + A'_2 + E'_2$, we

have, as in section a), that the matrix elements H'_{ST} vanish unless the nuclear displacement, and hence $\mathfrak{H}'$, is of symmetry E'_2 (the totally symmetric component A'_1 cannot possibly perturb our system). To further simplify the problem we consider the point group to which Θ_S $(S = x, y)$ belong, i.e., the point group C_{2v}. In this point group the perturbing component of $\mathfrak{H}'$ of species E'_2 in D_{5h} has the symmetry A_1 and B_2. Since the functional product $\Theta^*_x \Theta_y$ has the symmetry B_2 in C_{2v} and the product $\Theta^*_T \Theta_T$ $(T = x, y)$ has the symmetry A_1 in C_{2v}, we have that H'_{xy} vanishes for $\mathfrak{H}'$ of symmetry $E'_2(A_1)$ and H'_{TT} vanishes for $\mathfrak{H}'$ of symmetry $E'_2(B_2)$. Thus from (29) we have

$$\begin{aligned} 2\theta &= 0, \pi \quad \text{if} \quad \Gamma(\mathfrak{H}') = E'_2(A_1) \quad \text{and} \quad H'_{xx} \neq H'_{yy} \\ 2\theta &= \pm \frac{\pi}{2} \quad \text{if} \quad \Gamma(\mathfrak{H}') = E'_2(B_2) \quad \text{and} \quad H'_{xy} \neq 0. \\ 2\theta &= \text{indeterminate, otherwise.} \end{aligned} \tag{31}$$

Hence we have by equation (27) that under a general nuclear displacement either

$$\Omega = \Theta_y, (2\theta = 0); \quad \Omega = \Theta_x, \quad (2\theta = \pi),$$

or,

$$\begin{aligned} \Omega &= (2)^{-1/2} [\Theta_x + \Theta_y], \quad \left(2\theta = +\frac{\pi}{2}\right); \\ \Omega &= (2)^{-1/2} [\Theta_y - \Theta_x], \quad \left(2\theta = -\frac{\pi}{2}\right). \end{aligned} \tag{32}$$

We note that since $\Theta_T (T = x, y)$ have the symmetry of C_{2v} we can say, on symmetry grounds alone, that C_5H_5 either has the symmetry C_{2v} (if $\Omega = \Theta_T$, $T = x, y$), or has the symmetry C_s (if $\Omega = (2)^{-1/2}[\Theta_y \pm \Theta_x]$ in its most stable state.

To determine which of the solutions given in (31) and (32) is valid, we again proceed semi-empirically, as in section a), and make use of the LENNARD-JONES approximation[8]. Employing equations (17), (18), and (23), we have

$$\bar{x}_{rs} = \frac{s + p_{rs}(2\theta)\,[\varkappa/\sigma\, d - s]}{1 + p_{rs}(2\theta)\,[\varkappa/\sigma - 1]}, \tag{33}$$

where

$$p_{rs}(2\theta) = \frac{1}{2}\frac{\delta E_\pi}{\delta \beta_{rs}} = \frac{1}{5}\left[2 + 3\cos(s - r)\frac{2\pi}{5} + \cos\left(2\theta + (r + s)\frac{2\pi}{5}\right)\right]. \tag{34}$$

In addition we also have from (26) and (29)

$$\tan 2\theta = -\frac{\sum_{s,r=0}^{4} \delta\beta_{rs} \sin(r + s)\frac{2\pi}{5}}{\sum_{s,r=0}^{4} \delta\beta_{rs} \cos(r + s)\frac{2\pi}{5}}, \tag{35}$$

where, by (21)

$$\delta\beta_{rs} = \frac{\varkappa}{4}\,[(\bar{x}_{rs} - d)^2 - (x^\circ_{rs} - d)^2] - \frac{\sigma}{4}\,[(\bar{x}_{rs} - s)^2 - (x^\circ_{rs} - s)^2]. \quad (36)$$

For a particular value of 2θ to be a solution of our problem, equations (33) and (35) must be satisfied *simultaneously*. That is, the values of $\bar{x}_{rs}$ obtained from (33) using a particular value of 2θ must, when substituted into (35) and (36), yield the same value of 2θ as initially assumed. The results of the simultaneous solution of (33) and (35) are summarized in Table 2. We have also included in Table 2 the values of V obtained from the equation

$$V = V_0 + \delta V = V_0 + \delta E_\pi + \delta F, \quad (37)$$

where by (28), (29), and (34) and by (22)

$$\begin{aligned} \delta E_\pi &= E_\pi - E^0_\pi = 2\sum_{r=0}^{4} p_{r,r+1}(2\theta)\,\delta\beta_{r,r+1} \\ \delta F &= F - F^0 = \frac{\sigma}{2}\sum_{r=0}^{4}[(\bar{x}_{r,r+1} - s)^2 - (x^0 - s)^2]. \end{aligned} \quad (38)$$

Table 2

2θ	Wave function	Bond Distances	Energy	Symmetry
0	$\Omega = \Theta_y$	$\bar{x}_{01} = \bar{x}_{40} = 1.375$ Å $\bar{x}_{12} = \bar{x}_{34} = 1.416$ Å $\bar{x}_{23} = 1.356$ Å	$V = V_0 - 1.602\,\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$	A_2 in C_{2v}
π	$\Omega = \Theta_x$	$\bar{x}_{01} = \bar{x}_{40} = 1.396$ Å $\bar{x}_{12} = \bar{x}_{34} = 1.361$ Å $\bar{x}_{23} = 1.424$ Å	$V = V_0 - 1.603\,\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$	B_1 in C_{2v}
$\pm\frac{\pi}{2}$	$\Omega = (2)^{-1/2}[\Theta_y \pm \Theta_x]$	no answer consistent with (33) and (35)	no solution	A'' in C_s
----	$\Theta_j\ (j = \pm 1)$	$x_1 = 1.385$ Å*	$V = V_0$	E'' in D_{5h}

* This result was obtained by use of equation (23), E_π now being the π-electronic energy of the cyclic form of C_5H_5. See also comments under Table 1.

We see from Table 2 that the molecular orbital theory predicts that the cyclic form of C_5H_5 is unstable with respect to an arbitrary nuclear displacement, splitting up into two non-degenerate states which have energies 1.6 kcal/mole below that of the regular pentagonal structure. This same result has been obtained by W. E. MOFFITT and the author

using an analytical approach to the problem[10, 11]. A comparision with the predictions of the valence bond theory will be given in a later section.

c) *Benzene Plus One Ion*—Using the known molecular orbitals

$$\psi_l = (6)^{-1/2} \sum_{r=0}^{5} (\omega^l)^r \varphi_r, \quad \omega = \exp\,[2\pi i/6], \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, 3), \tag{39}$$

we can, using the Goeppert-Mayer and Sklar technique[12], write the configurational functions for $C_6H_6^+$ as

$$\begin{aligned} \Theta_x &= (2)^{-1/2}\,[\Theta_1 + \Theta_{-1}] = (2)^{1/2}\, Rl.\, \Theta_1 \\ \Theta_y &= -\,i\,(2)^{-1/2}\,[\Theta_1 - \Theta_{-1}] = (2)^{1/2}\, Im.\, \Theta_1, \end{aligned} \tag{40}$$

where

$$\Theta_1 = (5!)^{-1/2}\,|\,\psi_0(1)\,\overline{\psi}_0(2)\,\psi_1(3)\,\overline{\psi}_1(4)\,\psi_{-1}(5)\,| = \Theta_{-1}^{*}\,. \tag{41}$$

If, as in the case of C_5H_5, we take $\mathfrak{H}' = \mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0$ to be the perturbation arising from an arbitrary non-trivial nuclear displacement of the $C_6H_6^+$ hexagon, we obtain the new zero-order wave functions

$$\Omega = \sin\theta\,\Theta_x + \cos\theta\,\Theta_y\,, \tag{42}$$

with

$$\tan 2\theta = \frac{2\,H'_{xy}}{H'_{yy} - H'_{xx}}\,. \tag{43}$$

Hence we wish, as in previous sections, to investigate the restrictions which the symmetry of the problem places on the integrals H'_{ST} $(S, T = x, y)$. We first investigate the restrictions on H'_{ij} $(i, j = \pm 1)$ of which the H'_{ST} are composed; for if H'_{ij} vanishes then so will H'_{ST}.

Now an arbitrary nuclear displacement of the regular hexagonal form of $C_6H_6^+$ can be decomposed into non-trivial displacements of the following symmetry species:

$$\Gamma = A_{1g} + B_{1u} + B_{2u} + E_{1u} + 2E_{2g} + B_{2g} + E_{2u}. \tag{44}$$

Also the functional product $\Theta_i^* \cdot \Theta_j$ may be analyzed into the symmetry species $A_{1g} + A_{2g} + E_{2g}$. Hence, since the symmetry of the perturbation $\mathfrak{H}'$ is the same as that of the nuclear displacements given in (44), we have that only displacements of symmetry E_{2g} yield non-vanishing values of H'_{ST} (the totally symmetric displacement A_{1g} cannot possibly perturb our system and is hence neglected). To further

[12] M. Goeppert-Mayer and A. L. Sklar, J. chem. Physics 6 (1938) 645.

simplify the problem, we consider the point group D_{2h} to which $\Theta_S\,(S = x, y)$ belong. Here we will discover whether H'_{ST} may vanish without H'_{ij} necessarily doing so. The perturbing component of $\mathfrak{H}'$ having the species E_{2g} in D_{6h} has the symmetry A_g and B_{1g} in the point group D_{2h}. Since the functional product $\Theta_x^* \Theta_y$ has the symmetry B_{1g} in D_{2h} and the product $\Theta_T^* \Theta_T\,(T = x, y)$ has the symmetry A_g in D_{2h}, we have that H'_{xy} vanishes for $\mathfrak{H}'$ of symmetry $E_{2g}(A_g)$ and H'_{TT} vanishes for $\mathfrak{H}'$ of symmetry $E_{2g}(B_{1g})$. Thus from (42) and (43) we have

$$\begin{aligned} &2\theta = 0, \pi \text{ if } \Gamma(\mathfrak{H}') = E_{2g}(A_g) \text{ and } H'_{xx} \neq H'_{yy} \\ &2\theta = \pm \frac{\pi}{2} \text{ if } \Gamma(\mathfrak{H}') = E_{2g}(B_{1g}) \text{ and } H'_{xy} \neq 0 \\ &2\theta = \text{indeterminate, otherwise} \end{aligned} \tag{45}$$

and

$$\begin{aligned} &\Omega = \Theta_y, (2\theta = 0); \quad \Omega = \Theta_x, (2\theta = \pi) \\ &\Omega = (2)^{-1/2}[\Theta_y + \Theta_x], \left(2\theta = +\frac{\pi}{2}\right); \\ &\Omega = (2)^{-1/2}[\Theta_y - \Theta_x], \left(2\theta = -\frac{\pi}{2}\right). \end{aligned} \tag{46}$$

We note that since $\Theta_T\,(T = x, y)$ have the symmetry of D_{2h} we can say, on symmetry grounds alone, that $C_6H_6^+$ either has the symmetry D_{2h} (if $\Omega = \Theta_T$, $T = x, y$), or has the symmetry C_{2h} (if $\Omega = (2)^{-1/2} \cdot [\Theta_y \pm \Theta_x]$) in its most stable state.

To determine which of the before-mentioned structures are possible, we must evaluate the integrals $H'_{ST}(S, T = x, y)$, using the semi-empirical formula (36) for the integrals $\delta\beta_{rs}$. Now a comparison of equations (24), (25), (40), and (41) shows that the stability problem in C_5H_5 and $C_6H_6^+$ are formally similar. Since these systems are isoelectronic, one need only substitute $\omega = \exp[2\pi i/6]$ in the formulae for C_5H_5 and change all summations over five atoms to summations over six atoms in order to adapt these formulae to the problem of the stability of $C_6H_6^+$. Proceeding in this manner we have that the π-electron energy of $C_6H_6^+$ is given by

$$E_\pi = E_\pi^\circ + 2 \sum_{s>r=0}^{5} p_{rs}\,(2\theta)\,\delta\beta_{rs}, \tag{47}$$

where

$$p_{rs}(2\theta) = \frac{1}{2}\frac{\delta E_\pi}{\delta \beta_{rs}} = \frac{1}{6}\left[2 + 3\cos(s-r)\frac{2\pi}{6} + \cos\left(2\theta + (r+s)\frac{2\pi}{6}\right)\right]. \tag{48}$$

Also, the bond distances, and hence the energy, is determined by the simultaneous solution of

$$\overline{x}_{rs} = \frac{s + p_{rs}(2\theta)\,[\varkappa d/\sigma - s]}{1 + p_{rs}(2\theta)\,[\varkappa/\sigma - 1]}, \tag{49}$$

$$\delta\beta_{rs} = \frac{\varkappa}{4}\,[(\overline{x}_{rs} - d)^2 - (x^0 - d)^2] - \frac{\sigma}{4}\,[(x_{rs} - s)^2 - (x^0 - s)^2], \tag{50}$$

$$\tan 2\theta = -\frac{\sum\limits_{r,s=0}^{5} \delta\beta_{rs} \sin (r+s)\,\frac{2\pi}{6}}{\sum\limits_{r,s=0}^{5} \delta\beta_{rs} \cos (r+s)\,\frac{2\pi}{6}}. \tag{51}$$

The total energy, as in C_5H_5, is given by the expression

$$V = V_0 + \delta V = V_0 + \delta E_\pi + \delta F. \tag{52}$$

Using the constants given in sections a) and b), we obtain the results summarized in Table 3.

Table 3

Wave Function	Bond Distances	Energy	Symmetry
$\Omega = \Theta_y$	$\overline{x}_{01} = \overline{x}_{23} = \overline{x}_{34} = \overline{x}_{05} = 1.372$ Å $\overline{x}_{12} = \overline{x}_{45} = 1.417$ Å	$V = V_0 - 1.405\,\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$	B_{2g} in D_{2h}
$\Omega = \Theta_x$	$\overline{x}_{01} = \overline{x}_{23} = \overline{x}_{34} = \overline{x}_{05} = 1.401$ Å $\overline{x}_{12} = \overline{x}_{45} = 1.360$ Å	$V = V_0 - 1.266\,\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$	B_{3g} in D_{2h}
$\Omega = (2)^{-1/2}\,[\Theta_y \pm \Theta_x]$	no answer consistent with (49), (50), and (51) simultaneously	no solution	B_g in C_{2h}
$\Omega = \Theta_j\ (j = \pm 1)$	$x^0 = 1.386$ Å*	$V = V_0$	E_{1g} in D_{6h}

* This result was obtained by use of equation (23), E_π now being the π-electronic energy of the cyclic from of $C_6H_6^+$. See also comments under Table 1.

From Table 3 we see that the molecular orbital theory predicts that the cyclic form of $C_6H_6^+$ is unstable with respect to an arbitrary nuclear displacement, splitting up into two states of energies 1.405 and 1.266 $\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ below that of the regular hexagonal structure. This same result has been obtained by W. E. Moffitt and the author using an analytical approach to the problem [10,11]. A discussion of the predictions of the valence bond theory is deferred until later.

Valence Bond Approximation

a) *Cyclobutadiene*—It may be recalled that the valence bond theory predicts that the first two singlet functions of C_4H_4, the $^1B_{1g}$ and $^1A_{1g}$ states, are separated in energy by $4J$ or 7.6 e.v.[13, 14]. Hence, due to such a large energy seperation, these two states will mix only very slightly under arbitrary nuclear displacements. In addition, the mixing will take place according to non-degenerate perturbation theory in such a manner that, as the displacements tend to zero, the wave functions tend to the original $^1B_{1g}$ and $^1A_{1g}$ functions. This is not the case for the molecular orbital theory. There we used degenerate perturbation theory, for which the change in wave function is in the zeroth order, not the first order. We thus see that the two theories give diametrically opposed predictions as to the stability of C_4H_4. Since no one has yet succeeded in synthesizing C_4H_4, it would seem that the molecular orbital theory prediction is the correct one.

b) *Cyclopentadienyl Radical*—In order to solve this problem, we shall use as basis functions the set of bond-eigenfunctions

$$\lambda_0 = \Psi_{1,32,54} \qquad \lambda_2 = \Psi_{12,3,45}$$
$$\lambda_1 = \Psi_{51,2,34} \qquad \lambda_3 = \Psi_{15,32,4} \tag{53}$$
$$\lambda_4 = \Psi_{12,34,5}\,.$$

In equation (53) a pair of subscripts on a function Ψ indicates the atoms of C_5H_5 joined by a double bond, whereas a lone subscript on Ψ indicates the atom on which the unpaired electron is located[6]. The functions $\lambda_j (j = 0, 1, 2, 3, 4)$ are not a set of canonical structures in the sense of PAULING[15] However, they have the desired property of transforming one into the other on rotations about the symmetry axis. That is, letting C be an operator which rotates the molecule by $\frac{2\pi}{5}$ in the clockwise direction we have

$$C\lambda_j = \lambda_{j-1}, \quad (\lambda_{-|j|} = \lambda_{5-|j|}). \tag{54}$$

Thus, if we seek eigenfunctions

$$\chi = \sum_{j=0}^{4} a_j \lambda_j \tag{55}$$

[13] G. W. WHELAND, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **164** (1938) 397.
[14] D. P. CRAIG, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202** (1950) 498.
[15] L. PAULING, J. chem. Physics **1** (1933) 280.

having the symmetry of the molecule, we desire

$$C\chi = c\chi, \tag{56}$$

c being a constant. Since C^5 is the identity operator, we must have c^5 equal to unity. Thus

$$c = \omega^l, \omega = \exp\,[2\pi i/5], (l = 0, \pm 1, \pm 2). \tag{57}$$

Hence we may rewrite equation (56) as

$$C\chi_l = \sum_{j=0}^{4} a_{jl}\lambda_{j-1} = \sum_{j=0}^{4} \omega^l a_{jl}\lambda_j, \tag{58}$$

which implies a_{jl} is equal to $(\omega^l)^j a_{0l}$. Requiring the χ_l to be normalized to unity we have

$$\begin{aligned} a_{0l} &= (5 + 5/2 \cos 2\pi l/5 - 5 \cos 4\pi l/5)^{-1/2} \\ \chi_l &= a_{0l} \sum_{j=0}^{4} (\omega^l)^j \lambda_j. \end{aligned} \tag{59}$$

Also, since C and $\mathfrak{H}$, the HAMILTONian, commute, we have that the eigenfunctions of C are also eigenfunctions of $\mathfrak{H}$;[6] so, we can write

$$E_l = \int \chi_l^* \mathfrak{H} \chi_l \, d\tau = a_{0l}^2 \sum_{i,j=0}^{4} (\omega^l)^{j-i} H_{ij}, \; H_{ij} = \int \lambda_i^* \mathfrak{H} \lambda_j \, d\tau. \tag{60}$$

Employing PAULING's rules[15] for evaluating the H_{ij} integrals, being careful to expand the $\lambda_j (j = 0, 1, 2, 3, 4)$ in terms of *canonical* structures before applying these rules, we obtain

$$E_l = Q + J\left(1/2 + \cos 2\pi l/5 - 2\cos\frac{4\pi l}{5}\right)\left(1 + 1/2\cos\frac{2\pi l}{5} - \cos\frac{4\pi l}{5}\right)^{-1}. \tag{61}$$

The procedure here outlined for obtaining energy eigenfunctions could also have been applied in the molecular orbital theory, in lieu of the group theoretical methods used by the references quoted.

From equation (61) we see that the ground state functions are $\chi_j (j = \pm 1)$ of symmetry E_1'', in D_{5h}. We wish now to see whether an arbitrary nuclear displacement of the assumed regular pentagonal structure will mix these two functions to form a structure of lower symmetry. As in the molecular orbital theory, we choose to employ real orthonormal functions Λ_x and Λ_y instead of $\chi_j (j = \pm 1)$ where

$$\begin{aligned} \Lambda_x &= (2)^{-1/2}[\chi_1 + \chi_{-1}] = (2)^{1/2}\, Rl.\, \chi_1 \\ \Lambda_y &= -i(2)^{-1/2}[\chi_1 - \chi_{-1}] = (2)^{1/2}\, Im.\, \chi_1. \end{aligned} \tag{62}$$

Then assuming that our correct zero-order function is given by

$$\Omega = \sin \varrho \, \Lambda_x + \cos \varrho \, \Lambda_y \tag{63}$$

we obtain the valence bond energy as

$$E = E^0 + \sin^2 \varrho \, H'_{xx} + \sin 2\varrho \, H'_{xy} + \cos^2 \varrho \, H'_{yy} . \tag{64}$$

Minimizing this with respect to the energy yields

$$\tan 2\varrho = \frac{2H'_{xy}}{H'_{yy} - H'_{xx}} . \tag{65}$$

Now since $\chi_j (j = \pm 1)$ and $\Lambda_T (T = x, y)$ of the valence bond theory have exactly the same symmetry properties as the corresponding functions $\Theta_j (j = \pm 1)$ and $\Theta_T (T = x, y)$ of the molecular orbital theory, we can apply our previous symmetry arguments here. Thus, as in equations (31) and (32), we have

$$\begin{aligned} &2\varrho = 0, \pi \text{ if } \Gamma(\mathfrak{H}') = E'_2(A_1) \text{ and } H'_{xx} \neq H'_{yy} \\ &2\varrho = \pm \pi/2 \text{ if } \Gamma(\mathfrak{H}') = E'_2(B_2) \text{ and } H'_{xy} \neq 0 \\ &2\varrho = \text{indeterminate otherwise,} \end{aligned} \tag{66}$$

and

$$\Omega = \Lambda_y, (2\varrho = 0); \; \Omega = \Lambda_x, (2\varrho = \pi) \tag{67}$$

$$\Omega = (2)^{-1/2} [\Lambda_x + \Lambda_y], \left(2\varrho = \frac{\pi}{2}\right); \; \Omega = (2)^{-1/2} [\Lambda_y - \Lambda_x], \left(2\varrho = -\frac{\pi}{2}\right).$$

Thus since $\Lambda_T (T = x, y)$ have the symmetry C_{2v}, we can say, on symmetry grounds alone, that C_5H_5 has the symmetry C_{2v} (if $\Omega = \Lambda_T$ $(T = x, y)$, or has the symmetry C_s (if $\Omega = (2)^{-1/2} [\Lambda_y \pm \Lambda_x]$) in its most stable stete.

Before we can say which of the solutions given in (66) and (67) are valid, we proceed semi-empirically and make use of the LENNARD-JONES approximation. Now MOFFITT[16] has shown that in the valence bond approximation the π-electronic energy E_π is given by

$$E_\pi = E + \frac{1}{2} \sum_{s>r} J_{rs} . \tag{68}$$

Therefore, the total energy V, given by the sum of the π-electronic and single bond energies, is given by

$$V = E_\pi + F = E + \frac{1}{2} \sum_{s>r} J_{rs} + F . \tag{69}$$

[16] W. E. MOFFITT, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **199** (1949) 487.

If we are to minimize (69) with respect to the bond distances x_{rs}, we must first express E in terms of the exchange integrals J_{rs}. Now since $\mathfrak{H}' = \mathfrak{H} - \mathfrak{H}_0$, we have by PAULING's Rules[15]

$$H'_{xx} = H'_{11} + Rl.\, H'_{1-1}; \quad H'_{yy} = H'_{11} - Rl.\, H'_{1-1}; \quad H'_{xy} = -Im.\, H'_{1-1};$$

where (70)

$$H'_{11} = \int \chi_1^* \mathfrak{H}' \chi_1 \, d\tau = \frac{3}{2} a_{01}^2 \sum_{s>r=1}^{5} \left(1 + 2\cos\frac{2\pi}{5}\right) \delta J_{rs}$$

$$H'_{1-1} = \int \chi_1^* \mathfrak{H}' \chi_{-1} \, d\tau$$

$$= \frac{3}{2} a_{01}^2 \left[\begin{array}{l} (2\omega + 2\omega^2 - \omega^{-1})\,\delta J_{12} + (2 + 2\omega^{-1} - \omega^2)\,\delta J_{23} + \left(4\cos\frac{4\pi}{5} - 1\right)\delta J_{34} \\ (2 + 2\omega - \omega^{-2})\,\delta J_{45} + (2\omega^{-1} + 2\omega^{-2} - \omega)\,\delta J_{15} \end{array} \right]. \tag{71}$$

In equation (71) δJ_{rs} represents the quantity $J_{rs} - J_{rs}^0$. Substituting (70) and (71) into (64) then yields the desired result

$$E = E^0 + \frac{3}{2} a_{01}^2 \left[\sum_{s>r=1}^{5} \delta J_{rs} \left(1 + 2\cos\frac{2\pi}{5} - \sin 2\varrho \frac{\delta\,(Im.\, H'_{1-1})}{\delta J_{rs}} - \cos 2\varrho \frac{\delta\,(Rl.\, H'_{1-1})}{\delta J_{rs}} \right) \right]. \tag{72}$$

In the valence bond theory the LENNARD-JONES approximation becomes[16]

$$\frac{3}{2} J_{rs} = \frac{\varkappa}{2} (x_{rs} - d)^2 - \frac{\sigma}{2} (x_{rs} - s)^2 + \text{constant}, \tag{73}$$

so that

$$\delta J_{rs} = \frac{\varkappa}{3} \left[(x_{rs} - d)^2 - (x_{rs}^0 - d)^2 \right] - \frac{\sigma}{3} \left[(x_{rs} - s)^2 - (x_{rs}^0 - s)^2 \right]. \tag{74}$$

Thus, substituting (22), (72), and (74) into (69) and minimizing with respect to x_{rs} yields the equilibrium distances $\bar{x}_{rs}$ as

$$\bar{x}_{rs} = \frac{s + p_{rs}(2\varrho)\,[\varkappa d/\sigma - s]}{1 + p_{rs}(2\varrho)\,[\varkappa/\sigma - 1]}, \tag{75}$$

where

$$p_{rs}(2\varrho) = \frac{2}{3} \frac{\delta E_\pi}{\delta J_{rs}} = \frac{1}{3} + a_{01}^2 \left[1 + 2\cos\frac{2\pi}{5} - \frac{\delta\,(Im.\, H'_{1-1})}{\delta J_{rs}} \sin 2\varrho - \frac{\delta\,(Rl.\, H'_{1-1})}{\delta J_{rs}} \cos 2\varrho \right]. \tag{76}$$

Also using (68), (72), and (76) we can write valence bond π-elctronic energy as

$$E_\pi = E_\pi^0 + \frac{3}{2} \sum_{s>r=1}^{5} p_{rs}(2\varrho)\, \delta J_{rs}. \tag{77}$$

Therefore, in order for a given value of 2ϱ to be a solution of our problem, we must have equations (65), (74) and (75) satisfied simultaneously The results of substituting (66) into these equations is summarized in Table 4.

Table 4

2ϱ	Wave Function	Bond Distances	Energy	Symmetry
0	$\Omega = \Lambda_y$	$\bar{x}_{12} = \bar{x}_{51} = 1.378$ Å $\bar{x}_{23} = \bar{x}_{45} = 1.486$ Å $\bar{x}_{34} = 1.338$ Å	$V = V_0 + \delta E_\pi + \delta F$ $V = V_0 - 9.245 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$	A_2 in C_{2v}
π	$\Omega = \Lambda_x$	$\bar{x}_{12} = \bar{x}_{51} = 1.428$ Å $\bar{x}_{23} = \bar{x}_{45} = 1.348$ Å $\bar{x}_{34} = 1.514$ Å	$V = V_0 - 9.269 \frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$	B_1 in C_{2v}
$\pm \frac{\pi}{2}$	$\Omega \quad (2)^{-1/2} [\Lambda_y \pm \Lambda_x]$	no answer consistent with (65), (74), and (75) simultaneously	no solution	A'' in C_s
...	$\Omega = \chi_j \; (j = \pm 1)$	$x^0 = 1.401$ Å*	$V = V_0$	E_1'' in D_{5h}

* This result was obtained by use of equations (75) and (76), E_π now being the π-electronic energy of the cyclic form of C_5H_5. In this form, equations (75) and (76) are the well-known formulae for bond distances in the valence bond theory. See reference 16.

We see from Table 4 that the valence bond treatment yields two energy levels at approximately 9.25 $\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$ below that of the regular pentagon. A comparison of Tables 3 and 4 show that in all qualitative respects the valence bond and molecular orbiral theories agree; the quantitative agreement is as good as could reasonably be expected.

c) *Benzene Plus One Ion*—A valence bond treatment of $C_6H_6^+$ is prohibilitively difficult because of the large number of canonical structures possible. In addition, the exchange integrals between positively charged and neutral carbon atoms, which would occur in such a calculation, are ill-defined empirically. However, one may say that since $C_6H_6^+$ is isoelectronic with C_5H_5, the same qualitative results reached for the latter should also be applicable to $C_6H_6^+$. On this basis we may say that the valence bond treatment of $C_6H_6^+$ agrees with the molecular orbital treatment in all qualitative details.

Mallinckrodt Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 355—372 (1956)

Über den Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

Von

R. Haase

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 19. 7. 56)

Es wird gezeigt, daß der Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes bei reinen Stoffen aus dem verallgemeinerten Nernstschen Wärmetheorem folgt, daß aber umgekehrt die detaillierten Aussagen des letzten Theorems nicht vollständig aus dem ersten Satze ableitbar sind. Wenn man den Unerreichbarkeitssatz als stets zutreffend voraussetzt und annimmt, daß alle (ungeordneten) Mischphasen am absoluten Nullpunkt in die reinen Komponenten zerfallen, läßt sich beweisen, daß der Nullpunktswert der Mischungsentropie einer kondensierten Mischphase nicht negativ werden kann.

Vor fünfzig Jahren stellte Nernst[1] sein Wärmetheorem auf[2]. Sechs Jahre später fand er den Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes[3]. Über die Aussagen, die heute im Falle des Wärmetheorems an die Stelle der ursprünglichen Nernstschen Formulierungen treten, herrscht Klarheit. Dazu trugen insbesondere die Untersuchungen von Fowler, Lewis und seiner Schule, Planck, Schottky und Simon bei. Der Nernstsche Unerreichbarkeitssatz wird in seiner ursprünglichen Form allgemein anerkannt.

Der einzige Punkt, der heute noch nicht geklärt zu sein scheint, betrifft die logische Verknüpfung des Nernstschen Wärmetheorems (in seiner modernisierten Fassung) mit dem Unerreichbarkeitssatz. Eine neuere Darstellung dieses Problems findet sich bei Guggenheim[4].

---

[1] W. Nernst, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Klasse **1906**, 1; S.-B. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1906**, 933.

[2] Historische Betrachtungen finden sich bei R. Haase und W. Jost, Naturwissenschaften (im Druck).

[3] W. Nernst, S.-B. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin **1912**, 134.

[4] E. A. Guggenheim, Thermodynamics, Amsterdam 1950, S. 161.

Dieser Darstellung gingen wichtige Überlegungen von Simon[5] sowie Fowler und Guggenheim[6] voraus[7]. Nun heißt es bei Guggenheim[4], der einen Äquivalenzbeweis der beiden Sätze zu geben versucht: „If all the phases concerned are phases in complete internal equilibrium the changes concerned must presumably be regarded as reversible". Dabei bezieht sich der Ausdruck „changes" auf bestimmte adiabatische Zustandsänderungen, zum Beispiel eine adiabatische Druckänderung in einer gegebenen Phase oder eine adiabatische Phasenumwandlung, etwa eine solche von Diamant in Graphit, bei konstantem Druck. Wie unten gezeigt wird, bestehen die in dem Worte „presumably" zum Ausdruck kommenden Zweifel zu Recht und komplizieren das Problem der Äquivalenz der beiden Sätze. Auch ergeben sich weitere Schwierigkeiten durch das Auftreten von „eingefrorenen" Phasen.

Daher erscheint eine erneute Untersuchung des Zusammenhangs zwischen dem Unerreichbarkeitssatz und dem verallgemeinerten Nernstschen Wärmetheorem lohnend. Weiterhin soll bei dieser Gelegenheit die bisher noch nicht behandelte Frage nach der Verknüpfung des Unerreichbarkeitssatzes mit dem Vorzeichen des Nullpunktswertes der Mischungsentropie diskutiert werden.

1. Modernisierte Fassung des Nernstschen Wärmetheorems

Um das Nernstsche Wärmetheorem in seiner modernen Form aussprechen zu können, wollen wir zunächst den Begriff der „eingefrorenen Phasen" einführen. Dieser Begriff, der im wesentlichen auf Simon[8] zurückgeht, sei an Hand von Beispielen erläutert.

Diamant und Graphit sind Beispiele für zwei Phasen derselben Substanz, die sich im „inneren Gleichgewicht" befinden, obwohl in einem bestimmten Temperatur- und Druckbereich die eine Modifikation stets metastabil bezüglich der anderen Modifikation ist, wenn man sich nicht zufällig auf der Koexistenzkurve befindet. Der Ausdruck „im

[5] F. E. Simon, Science Museum (South Kensington, London), Symposium of Lectures, Book **3**, London 1937, S. 58.

[6] R. H. Fowler und E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge 1939 (Neudruck 1952), S. 224.

[7] Vgl. auch W. Schottky, Naturwissenschaften **31** (1943) 400. Wir schließen unsere kritischen Betrachtungen deshalb an die Darstellung von Guggenheim an, weil in dieser ihrer Einfachheit und Klarheit wegen die problematischen Dinge besonders deutlich hervortreten.

[8] Vgl. F. E. Simon, Ergebn. exakt. Naturwiss. **9** (1930) 222.

inneren Gleichgewicht" ist hierbei nie im absoluten Sinne zu verstehen, sondern bedeutet nur: In bezug auf die bei Tieftemperaturuntersuchungen interessierenden Freiheitsgrade der Moleküle herrscht bis herab zum absoluten Nullpunkt die zu der jeweiligen Temperatur gehörende Gleichgewichtsverteilung und -anordnung der atomaren Bausteine innerhalb des vorgegebenen Gittertyps.

Gegenbeispiele sind die kristallinen Verbindungen NO, CO, N_2O und H_2O bei sehr tiefen Temperaturen. Hier ist eine zu einer höheren Temperatur gehörige Anordnung oder Orientierung der Moleküle auf den Gitterplätzen „eingefroren", so daß von einer bestimmten Temperatur („Einfriertemperatur") an bis herab zum absoluten Nullpunkt kein inneres Gleichgewicht mehr vorliegt. Das neben diesen eingefrorenen Kristallen bekannteste Beispiel für eingefrorene Phasen stellen die „Gläser" dar, d. h. unterkühlte Flüssigkeiten unterhalb der Einfriertemperatur. (Oberhalb der Einfriertemperatur sind unterkühlte Flüssigkeiten zwar metastabil gegenüber dem kristallinen Zustand, befinden sich aber, ähnlich wie ein metastabiler Diamantkristall, im inneren Gleichgewicht.) Außer Helium, das in flüssigem Zustande bis zum absoluten Nullpunkt im inneren Gleichgewicht bleibt, werden alle flüssigen Substanzen — bei Verhinderung der Kristallisation — vor Erreichen des absoluten Nullpunktes zu Gläsern.

Wir betrachten jetzt eine beliebige Phase gegebener Menge und Zusammensetzung. Die Entropie dieser Phase hängt dann von der Temperatur, vom Druck (oder vom Volumen) und eventuell von anderen Arbeitskoeffizienten (oder Arbeitskoordinaten) ab[9]. Dabei können wir uns als zusätzlichen Arbeitskoeffizienten z. B. die magnetische Feldstärke im Falle eines magnetisierbaren Körpers vorstellen. Halten wir den Druck und alle zusätzlichen Arbeitskoeffizienten konstant, so gilt für die Entropie S als Funktion der absoluten Temperatur T:

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T}\, dT. \tag{1}$$

Hierin bedeutet C_P die Wärmekapazität bei konstantem Druck und S_0 die *Nullpunktsentropie*, d. h. den Wert der Entropie, den man erhält, wenn man die bis zur tiefstmöglichen Temperatur gemessene

[9] Dies gilt auch für eingefrorene Phasen, wenn man die „inneren Parameter", d. h. die Reaktionslaufzahlen der verschiedenen Relaxationsmechanismen, als konstant ansieht, wie dies bei sehr tiefen Temperaturen praktisch erlaubt sein dürfte.

Funktion $S(T)$ auf $T = 0$ extrapoliert. Die Konvergenz des Integrals in Gl. (1) ist durch die Erfahrung und die Quantentheorie gesichert, so daß den Größen S und S_0 stets endliche Werte zugeordnet werden können.

Es sei kurz gezeigt, wie man im Falle eines isotropen Mediums mit elektrischer und magnetischer Polarisation zu Gl. (1) gelangt. Aus dem allgemeinen Ausdruck für die reversible Elektrisierungs- bzw. Magnetisierungsarbeit läßt sich ableiten[10]: Das induzierte elektrische bzw. magnetische Moment des Mediums (Produkt aus Volumen V und Polarisation $\mathfrak{P}$ bzw. Magnetisierung $\mathfrak{M}$) stellt die Arbeitskoordinate, die elektrische bzw. magnetische Feldstärke $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ den zugehörigen Arbeitskoeffizienten dar. Somit gilt für das Differential der Entropie einer Phase gegebener Menge und Zusammensetzung (U = innere Energie, P = Druck):

$$T\,dS = dU + P\,dV - \mathfrak{E}\,d(\mathfrak{P}V) - \mathfrak{H}\,d(\mathfrak{M}V).$$

Wir führen folgende Zustandsfunktion ein:

$$H^* \equiv U + PV - \mathfrak{E}\mathfrak{P}V - \mathfrak{H}\mathfrak{M}V.$$

Diese reduziert sich bei Verschwinden des elektrischen und magnetischen Feldes auf die Enthalpie $H \equiv U + PV$. Wir bezeichnen daher die Größe

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H^*}{\partial T}\right)_{P,\,\mathfrak{E},\,\mathfrak{H}}$$

als „Wärmekapazität bei konstantem Druck". Aus den beiden ersten Gleichungen folgt zunächst:

$$T\,dS = dH^* - V\,dP - \mathfrak{P}V\,d\mathfrak{E} - \mathfrak{M}V\,d\mathfrak{H}.$$

Wir betrachten nun T, P, $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ als unabhängige Variable. Dann ergibt sich für P = const, $\mathfrak{E}$ = const, $\mathfrak{H}$ = const:

$$T\,dS = \left(\frac{\partial H^*}{\partial T}\right)_{P,\,\mathfrak{E},\,\mathfrak{H}} dT = C_P\,dT.$$

C_P hängt im allgemeinsten Falle von T, P, $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ ab. Durch Integration der letzten Gleichung erhält man Gl. (1). Die Integrationskonstante S_0 kann zunächst eine Funktion von P, $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ sein.

Mit diesen Begriffsbildungen können wir folgende Aussagen machen, die an die Stelle der ursprünglichen Formulierungen von Nernst treten:

a) Die Nullpunktsentropie eines reinen kondensierten Stoffes im inneren Gleichgewicht ist unabhängig vom Druck oder Volumen und von anderen Arbeitskoeffizienten oder Arbeitskoordinaten sowie vom Aggregatzustand und von der Kristallmodifikation.

---

[10] Vgl. H. S. Frank, J. chem. Physics **23** (1955) 2023.

b) Die Nullpunktsentropie eines eingefrorenen reinen kondensierten Stoffes ist größer als diejenige derselben Substanz im inneren Gleichgewicht, aber ebenfalls unabhängig von den Arbeitskoeffizienten oder Arbeitskoordinaten.

c) Die Nullpunktsentropie einer kondensierten Mischung unterscheidet sich um den Wert der Mischungsentropie von der Summe der Nullpunktsentropien entsprechender Mengen der reinen Komponenten.

d) Die Reaktionsentropie einer chemischen Reaktion zwischen reinen kondensierten Phasen im inneren Gleichgewicht verschwindet für $T \to 0$.

Wir wollen diesen Aussagenkomplex der Kürze halber als „verallgemeinertes NERNSTsches Wärmetheorem" bezeichnen, obwohl nur die Aussagen a) und d) mit dem ursprünglichen NERNSTschen Wärmesatz zusammenhängen.

Bei Gasen tritt infolge von Quanteneffekten bei sehr tiefen Temperaturen die sogenannte „Gasentartung" auf, die zu prinzipiellen Abweichungen von den bei höheren Temperaturen geltenden Gesetzmäßigkeiten führt. Nach der Quantenstatistik weist ein entartetes Gas eine Nullpunktsentropie auf, die mit derjenigen derselben Substanz in kondensierter Form für den Fall des inneren Gleichgewichtes übereinstimmt. Daher kann man die Aussage a) für *jeden* reinen Stoff im inneren Gleichgewicht aussprechen. Von größerer praktischer Bedeutung ist jedoch eine generelle Gesetzmäßigkeit über die „Entropiekonstanten" für Gase bei höheren Temperaturen. Auf diese Gesetzmäßigkeit gehen wir hier nicht näher ein, weil sie bei unserer Problemstellung nicht interessiert.

2. Formulierung des Unerreichbarkeitssatzes

Den Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes sprechen wir in einer Form aus, die praktisch mit der von NERNST[3] gegebenen Formulierung identisch ist[11]: *Es ist grundsätzlich unmöglich, ein materielles System in einer endlichen Zahl von Schritten auf den absoluten Nullpunkt abzukühlen.*

Die von NERNST[3, 12] aufgestellte Behauptung, daß dieser Satz aus dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folge, wenn man nur das

[11] Vgl. auch GUGGENHEIM[4].

[12] W. NERNST, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.

Verschwinden von C_P für $T \to 0$ [d. h. die Konvergenz des Integrals in Gl. (1)] voraussetze, darf heute als widerlegt gelten[13]. Wir kommen hierauf im nächsten Abschnitt zurück.

3. Ableitung des Unerreichbarkeitssatzes aus dem verallgemeinerten Nernstschen Wärmetheorem bei reinen Stoffen

Wir beschränken die Diskussion zunächst auf reine Stoffe und schließen chemische Reaktionen aus. Das Problem der Mischungen wird später erörtert. Die Betrachtung der chemischen Reaktionen wird deshalb unterlassen, weil sie die Formulierungen komplizieren würde, ohne zu neuen Erkenntnissen zu führen.

Wir betrachten eine gegebene Menge einer reinen kondensierten Substanz in zwei Zuständen (′ und ″), die entweder zwei verschiedenen Werten eines Arbeitskoeffizienten (Druck, magnetische Feldstärke usw.) bei vorgegebenem Aggregatzustand und vorgegebener Kristallmodifikation oder zwei verschiedenen Aggregatzuständen oder Kristallmodifikationen bei vorgegebenen Arbeitskoeffizienten entsprechen[14]. Die Temperatur der im Zustand ′ bzw ″ befindlichen Phase sei T_1 bzw. T_2. Dann ergibt sich aus Gl. (1):

$$S' = S_0' + \int_0^{T_1} \frac{C_P'}{T}\, dT, \tag{2}$$

$$S'' = S_0'' + \int_0^{T_2} \frac{C_P''}{T}\, dT. \tag{3}$$

Wir überführen jetzt den betrachteten Stoff auf *adiabatischem* Wege aus dem ersten Zustand (Index ′ und Temperatur T_1) in den zweiten Zustand (Index ″ und Temperatur T_2), soweit der zweite Zustand vom ersten Zustande aus überhaupt adiabatisch erreichbar ist. Diese Überführung kann z. B. in einer adiabatischen Änderung des Druckes oder der magnetischen Feldstärke oder in einer adiabatischen Phasenumwandlung bestehen. Dann besagt der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik:

$$S'' - S' \geqq 0$$

---

[13] Vgl. F. E. Simon, Z. Naturforsch. 6a (1951) 397.

[14] Die Indices ′ und ″ können auch einem eingefrorenen Zustand und einem inneren Gleichgewichtszustand (z. B. einem Glas und einem Kristall) bei derselben Substanz entsprechen.

oder mit Gl. (2) und (3):

$$S_0'' - S_0' + \int_0^{T_2} \frac{C_P''}{T}\, dT - \int_0^{T_1} \frac{C_P'}{T}\, dT \geqq 0. \tag{4}$$

Hierbei gilt das Gleichheitszeichen bei reversiblem Ablauf und das Ungleichheitszeichen bei irreversiblem Ablauf der adiabatischen Zustandsänderung. In dieser Ungleichung ist die Konvergenz der Integrale (das Verschwinden von C_P für $T \to 0$) vorausgesetzt[15]. Beide Integrale haben für $T_1 > 0$ bzw. $T_2 > 0$ positive Werte.

Wenn keine Aussage hinsichtlich des Vorzeichens der Differenz der Nullpunktsentropien $(S_0'' - S_0')$ existieren würde, könnte man den absoluten Nullpunkt in einer endlichen Zahl von Schritten prinzipiell erreichen; denn bei hinreichend tiefer Ausgangstemperatur T_1 würde die Endtemperatur T_2 und damit das erste Integral in (4) den Wert Null annehmen können, falls gilt: $S_0'' - S_0' > 0$. Damit ist gezeigt, daß der Zweite Hauptsatz und die Aussage $C_P \to 0$ für $T \to 0$ nicht genügen, um die Erreichbarkeit des absoluten Nullpunktes auszuschließen[16].

---

[15] Für die Konvergenz der Integrale ist die Bedingung hinreichend, daß die Funktion $C_P(T)$ in der Nähe von $T = 0$ nach positiven (nicht notwendig ganzen) Potenzen von T entwickelbar ist. Wir können dann nämlich in der Nähe von $T = 0$ schreiben:

$$C_P = a\,T^n \; (a > 0, n > 0),$$

worin n den niedrigsten Exponenten in der Potenzreihe darstellt. Damit ergibt sich:

$$\int_0^T \frac{C_P}{T}\, dT = \frac{a}{n}\, T^n,$$

so daß die Konvergenz des Integrals erwiesen ist. Nach der DEBYEschen Theorie gilt bei Kristallen: $n = 3$. Wir erkennen aber, daß schon ein Wert wie $n = 0{,}5$ für unsere Zwecke hinreichend wäre.

[16] Um allerdings den Gedankengang von NERNST[3, 12] im einzelnen widerlegen zu können, muß man einen fiktiven CARNOTschen Kreisprozeß betrachten, dessen eine Isotherme am absoluten Nullpunkt verläuft. Näheres hierüber findet sich bei SIMON[13]. Es sei hinzugefügt, daß die Unzulässigkeit der Schlußweise von NERNST aufs engste damit zusammenhängt, daß die Entropiedefinition

$$dS = \frac{d\,Q_{rev}}{T} \qquad (d\,Q_{rev} = \text{reversibel zugeführte Wärme})$$

für $T = 0$ nicht mehr sinnvoll ist. Man vergleiche hierzu die bei Gl. (1) gegebene Definition der Nullpunktsentropie.

Wir benutzen nun die Aussagen a) und b) des verallgemeinerten Nernstschen Wärmetheorems. Wenn die Indices ′ und ″ zwei verschiedene Werte eines Arbeitskoeffizienten oder zwei verschiedene Phasen im inneren Gleichgewicht bedeuten, gilt:

$$S_0'' - S_0' = 0. \tag{5}$$

Der Fall $S_0'' - S_0' \neq 0$ liegt nach b) nur dann vor, wenn sich der Index ′ auf eine eingefrorene Phase und der Index ″ auf eine Phase im inneren Gleichgewicht bezieht. Die umgekehrte Indizierung ist ausgeschlossen, weil ein adiabatischer Übergang aus dem inneren Gleichgewicht in den eingefrorenen Zustand (unterhalb der Einfriertemperatur) von vornherein unmöglich ist. Wir finden also hier:

$$S_0'' - S_0' < 0. \tag{6}$$

Wir fassen (5) und (6) in eine einzige Ungleichung zusammen:

$$S_0'' - S_0' \leq 0. \tag{7}$$

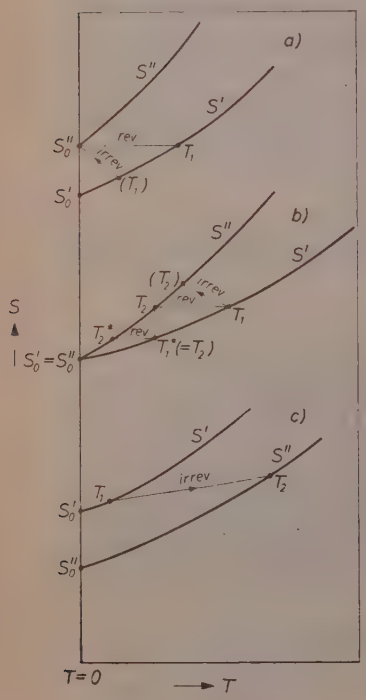


Abb. 1

Infolge der Aussage (7) kann das erste Integral in (4) niemals verschwinden, weil das zweite Integral wegen $T_1 > 0$ stets positiv ist. Demnach ist der absolute Nullpunkt in einer endlichen Zahl von Schritten nicht erreichbar. Damit haben wir den Unerreichbarkeitssatz aus dem verallgemeinerten Nernstschen Wärmetheorem abgeleitet.

Derselbe Gedankengang läßt sich auch an Hand von graphischen Konstruktionen klarmachen. In der beigefügten Abbildung entspricht das Kurvenpaar *a* dem Fall

$$S_0'' - S_0' > 0,$$

der nach dem verallgemeinerten Nernstschen Wärmesatz ausgeschlossen ist. Man erkennt, daß man hier, von einer hinreichend tiefen Temperatur T_1 ausgehend, den absoluten Nullpunkt sowohl reversibel (horizontale Gerade „rev.“) als auch irreversibel (schräge Gerade „irrev.“) erreichen

kann. Das Kurvenpaar b entspricht dem Fall von Gl. (5). Wie ersichtlich, kann man hier den Punkt $T = 0$ in einer endlichen Zahl von Schritten nicht erreichen, da auch bei noch so kleinen Werten der Ausgangstemperatur T_1 (> 0) die Endtemperatur T_2 stets positiv bleibt. (Der Übergang von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_2^* in der Abbildung entspricht der Zerlegung einer beliebigen reversiblen Zustandsänderung in zwei Adiabaten, T_1T_2 und $T_1^*T_2^*$, und eine Isotherme, $T_2T_1^*$.) Man sieht übrigens an dieser Figur, daß ein reversibler Prozeß für die Erreichung einer möglichst tiefen Temperatur wirksamer als ein irreversibler Vorgang ist. Das Kurvenpaar c entspricht dem Fall von Gl. (6). Dabei ist berücksichtigt, daß der adiabatische Übergang vom eingefrorenen Zustand in das innere Gleichgewicht stets irreversibel erfolgt. Man erkennt, daß dieser adiabatische „Auftauvorgang" zu einer Temperaturerhöhung führt, so daß schon aus diesem Grunde der absolute Nullpunkt nicht erreichbar ist.

4. Versuch einer Ableitung des verallgemeinerten Nernstschen Wärmetheorems aus dem Unerreichbarkeitssatz bei reinen Stoffen

Wir stellen jetzt umgekehrt den Unerreichbarkeitssatz an die Spitze unserer Betrachtungen und untersuchen, ob mit Hilfe des Zweiten Hauptsatzes (4) der verallgemeinerte Nernstsche Wärmesatz daraus ableitbar ist.

Wenn der absolute Nullpunkt in einer endlichen Zahl von Schritten erreichbar wäre, müßte in (4) bei hinreichend tiefer Ausgangstemperatur T_1 die Endtemperatur T_2 und damit das erste Integral den Wert Null annehmen, also die Beziehung gelten:

$$S_0'' - S_0' - \int_0^{T_1} \frac{C_p'}{T}\, dT \geqq 0\,. \tag{8}$$

Diese Beziehung wäre erfüllbar, wenn gelten würde:

$$S_0'' - S_0' > 0\,.$$

Aus der Voraussetzung der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes leiten wir demnach ab:

$$S_0'' - S_0' \leqq 0\,.$$

Es folgt also die unspezifizierte Form (7) des verallgemeinerten Nernstschen Wärmetheorems aus dem Unerreichbarkeitssatz.

Sollen jedoch die beiden Sätze einander äquivalent sein, wie in der bisherigen Literatur behauptet wird, so müssen aus dem Unerreichbarkeitssatz auch die detaillierten Aussagen (5) und (6) ableitbar sein. Wir werden im folgenden sehen, daß dies nicht in jedem Falle zutrifft.

Nach den Beziehungen (5) und (6) ergibt sich für die hier betrachteten Fälle:

I. Wenn die Indices ′ und ″ zwei verschiedene Drucke, zwei verschiedene magnetische Feldstärken usw. bedeuten, gilt:

$$S_0'' - S_0' = 0. \tag{9}$$

II. Wenn die Indices ′ und ″ zwei verschiedene Phasen im inneren Gleichgewicht (z. B. flüssiges und festes Helium, Diamant und Graphit, graues und weißes Zinn) bedeuten, gilt:

$$S_0'' - S_0' = 0. \tag{10}$$

III. Wenn der Index ′ eine eingefrorene Phase und der Index ″ eine Phase im inneren Gleichgewicht bedeutet, gilt:

$$S_0'' - S_0' < 0. \tag{11}$$

Wir betrachten die drei genannten Fälle einzeln.

I. Wenn die Substanz aus dem ersten Zustande (Index ′ und Temperatur T_1) in den zweiten Zustand (Index ″ und Temperatur T_2) durch eine adiabatische Dilatation, eine adiabatische Entmagnetisierung usw. bei vorgegebenem Aggregatzustand bzw. vorgegebener Kristallmodifikation übergeht, so ist der zweite Zustand vom ersten aus adiabatisch-reversibel erreichbar. Dann gilt gemäß (4):

$$S_0'' - S_0' + \int_0^{T_2} \frac{C_p''}{T}\, dT - \int_0^{T_1} \frac{C_p'}{T}\, dT = 0. \tag{12}$$

Nach dem Unerreichbarkeitssatz darf das erste Integral nicht verschwinden, während das zweite Integral a priori positiv ist. Daher muß die Bedingung

$$S_0'' - S_0' \leq 0 \quad \text{(Kurventyp } b \text{ oder } c\text{)} \tag{13}$$

erfüllt sein, womit der Fall

$$S_0'' - S_0' > 0 \quad \text{(Kurventyp } a\text{)}$$

ausscheidet. Da wir es hier mit reversibel erreichbaren Zuständen zu tun haben, kommt nur der Kurventyp b in Frage. Formal folgt dies aus Gleichung (12), wenn man bedenkt, daß auch beim Übergang vom zweiten Zustande (Index $''$ und Temperatur T_2) in den ersten Zustand (Index $'$ und Temperatur T_1) der absolute Nullpunkt nicht erreicht werden kann, das zweite Integral in Gl. (12) also nicht verschwinden darf. Da jetzt das erste Integral voraussetzungsgemäß positiv ist, ergibt sich die Bedingung:

$$S_0'' - S_0' \geq 0. \tag{14}$$

Aus (13) und (14) folgt:

$$S_0'' - S_0' = 0,$$

womit Gl. (9), entsprechend dem Kurventyp b, abgeleitet ist.

II. Wenn die Substanz bei gegebenen Werten des Druckes, der magnetischen Feldstärke usw. durch eine adiabatische Phasenumwandlung vom ersten Zustande in den zweiten übergeht, so ist der zweite Zustand vom ersten aus, wenn überhaupt adiabatisch erreichbar, nur irreversibel zu erreichen. Dies gilt wegen $P = \text{const}$ auch für den hier vorausgesetzten Fall, daß beide Phasen im inneren Gleichgewicht sind. Eine Phasenumwandlung kann nämlich nur dann adiabatisch-reversibel erfolgen, wenn der Druck entsprechend der jeweiligen Temperatur so variiert wird, daß die Umwandlung entlang einer Koexistenzkurve vor sich geht, wofür die Beziehungen (2) und (3) nicht mehr gelten. Bei $P =$ const hingegen handelt es sich um die irreversible Umwandlung einer metastabilen Phase in eine stabile Phase, z. B. um den Übergang von Diamant in Graphit bei Atmosphärendruck. Das wirkliche adiabatische Schmelzen von Helium unter variablem Druck ist bei Zugrundelegung unserer Formeln in eine adiabatische Druckänderung und einen isobaren adiabatischen Schmelzvorgang zu zerlegen, wobei der erste Schritt reversibel, der zweite aber nur irreversibel denkbar ist. Es gilt also gemäß (4) für jede mögliche Phasenumwandlung unter den hier vorgeschriebenen Bedingungen:

$$S_0'' - S_0' + \int_0^{T_2} \frac{C_P''}{T}\, dT - \int_0^{T_1} \frac{C_P'}{T}\, dT > 0. \tag{15}$$

Nach dem Unerreichbarkeitssatz darf das erste Integral nicht verschwinden, während das zweite Integral a priori positiv ist. Daher muß die Bedingung

$$S_0'' - S_0' \leq 0 \tag{16}$$

erfüllt sein. Existiert eine bis $T = 0$ bei endlichen Drucken verlaufende Gleichgewichtskurve für die beiden Phasen, wie die Schmelzkurve für Helium, so kann der Druck so gewählt werden, daß auch der Übergang vom zweiten Zustande (Index $''$ und Temperatur T_2) in den ersten Zustand (Index $'$ und Temperatur T_1) irreversibel erfolgt. Dann ergibt sich auf analogem Wege wie oben:

$$S_0'' - S_0' \geq 0. \tag{17}$$

Da S_0' und S_0'' unabhängig vom Druck sind, handelt es sich hier um dieselben Größen wie in (16). Es folgt demnach:

$$S_0'' - S_0' = 0. \tag{18}$$

Damit ist Gl. (10), entsprechend dem Kurventyp b (oder dem durch Vertauschen der Kurven S' und S'' aus b hervorgehenden Typ), bei Voraussetzung einer bis $T = 0$ bei endlichen Drucken verlaufenden Gleichgewichtskurve aus dem Unerreichbarkeitssatz abgeleitet[17]. Daß die genannte Voraussetzung nicht erfüllt zu sein braucht, erkennt man am Beispiel der Kristallmodifikationen des Schwefels oder des Urethans, bei denen eine der beiden Modifikationen nur in einem allseitig geschlossenen Zustandsfeld des Druck-Temperaturdiagramms vorkommt. In solchen Fällen bleibt der Beweis auf der Stufe der Aussage (16) stehen, läßt also die Entscheidung zwischen den Kurventypen b und c offen.

III. Wenn der Übergang der Substanz aus dem ersten Zustand in den zweiten darin besteht, daß eine eingefrorene Phase adiabatisch aufgetaut wird, so ist der zweite Zustand vom ersten aus adiabatisch-irreversibel erreichbar. Es gilt also, wie in (16)

$$S_0'' - S_0' \leq 0. \tag{19}$$

Wir finden demnach an Stelle der detaillierteren Aussage (11) nur die allgemeine Beziehung (19). Wir können hier mit Hilfe des Unerreichbarkeitssatzes wiederum nicht entscheiden, ob der Kurventyp b oder c vorliegt.

Insgesamt ergibt sich: Der Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes ist eine notwendige Folge des verallgemeinerten Nernstschen Wärmetheorems (bei reinen Stoffen), führt aber umgekehrt nicht in jedem Falle auf die detaillierten Aussagen dieses Theorems.

---

[17] Zu dem gleichen Resultat kam auf anderem Wege bereits H. A. Lorentz, Chem. Weekbl. **10** (1913) 621.

5. Mischphasen und Unerreichbarkeitssatz

Wir betrachten eine kondensierte Mischphase, etwa einen Mischkristall oder eine Lösung im Glaszustand oder das flüssige Isotopengemisch aus He^3 und He^4, und verfolgen die Entropie bei gegebenem Druck und gegebener Zusammensetzung bis in beliebige Nähe des absoluten Nullpunktes. Dann läßt sich nach Gl. (1), genau wie bei reinen Stoffen, eine „Nullpunktsentropie" definieren, und alle früheren Aussagen gelten unverändert, solange man nur solche Zustandsänderungen in Betracht zieht, bei denen die Mischung ihre Zusammensetzung beibehält.

Sobald wir aber die Eigenschaften der Mischphase mit denen der reinen Komponenten vergleichen, kommt eine neue Art von Zustandsänderungen in Frage: Mischungs- oder Entmischungsvorgänge. Nach Aussage c) des verallgemeinerten NERNSTschen Wärmetheorems unterscheidet sich die Nullpunktsentropie einer kondensierten Mischung um den Wert der „Mischungsentropie" von der Summe der Nullpunktsentropien entsprechender Mengen der reinen Komponenten. Dabei verstehen wir unter „Mischung" stets eine ungeordnete Mischphase. (Geordnete Mischphasen, z. B. Mischkristalle stöchiometrischer Zusammensetzung, verhalten sich im hier interessierenden Zusammenhang wie reine Stoffe.)

Bei einer binären Mischung aus n_1 Molen der Komponente 1 und n_2 Molen der Komponente 2 gilt für den Zusammenhang zwischen der molaren Entropie $\overline{S}$ der Mischphase und den molaren Entropien $\overline{S}_1$ und $\overline{S}_2$ der reinen Komponenten 1 und 2 bei beliebiger Temperatur:

$$\overline{S} = x_1\overline{S}_1 + x_2\overline{S}_2 + \Delta\overline{S}\,, \tag{20}$$

wobei die Mischung im gleichen Aggregatzustand und bei denselben Werten von T und P wie die reinen Komponenten betrachtet wird. Hierin sind die Größen

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}\,, \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$$

die Molenbrüche der Komponenten in der Mischung. $\Delta\overline{S}$ bedeutet die „molare Mischungsentropie" und hängt bei gegebenem Druck von der Temperatur T und von der Zusammensetzung x (x_1 oder x_2) ab. Beim Grenzübergang zum absoluten Nullpunkt (Index $_0$) finden wir:

$$\overline{S}_0 = x_1\overline{S}_{01} + x_2\overline{S}_{02} + \Delta\overline{S}_0\,. \tag{21}$$

Hierbei ist $\overline{S}_0$ die molare Nullpunktsentropie der Mischphase, $\overline{S}_{01}$ bzw. $\overline{S}_{02}$ die molare Nullpunktsentropie der reinen Komponente 1 bzw. 2 und $\Delta \overline{S}_0$ der Grenzwert der molaren Mischungsentropie für $T = 0$.

Für Mischungen aus zwei Teilchenarten hat die molare Mischungsentropie die allgemeine Gestalt

$$\Delta \overline{S} = - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + \overline{S}^E. \tag{22}$$

Darin bedeutet R die Gaskonstante und $\overline{S}^E$ die „molare Zusatzentropie", die bei vorgegebenem Druck eine Funktion von T und x ist. Beim Grenzübergang $T \to 0$ ergibt sich:

$$\Delta S_0 = - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + \overline{S}_0^E, \tag{23}$$

wobei $\overline{S}_0^E$ der Grenzwert von $\overline{S}^E$ für $T = 0$ ist.

PLANCK[18] macht die Annahme

$$\overline{S}_0^E = 0, \tag{24}$$

wonach die molare Mischungsentropie einer beliebigen Mischphase am absoluten Nullpunkt gleich der molaren Mischungsentropie eines idealen Gemisches (Index^{id}) wird:

$$\Delta \overline{S}_0 = \Delta \overline{S}^{id} \tag{25}$$

mit

$$\Delta \overline{S}^{id} = - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \tag{26}$$

Der Ausdruck (26) ist stets positiv und enthält keine individuellen Konstanten.

Experimentelle Daten, die zu einer Entscheidung über die Richtigkeit der Annahme (24) oder (25) herangezogen werden könnten, gibt es kaum. Die Untersuchungen von EASTMAN und MILNER[19] scheinen innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm$ 0,1 cal grad^{-1} mol^{-1}) den Ausdruck (25) für Mischkristalle aus *AgBr* und *AgCl* zu bestätigen. Doch sind hier die Messungen nur für *eine* Zusammensetzung durchgeführt worden. Auch die Messungen von SIMON[20] an glasigen Mischungen von Glycerin und Wasser bringen keine endgültige Bestätigung von Gl. (25).

---

[18] M. PLANCK, Thermodynamik, 3. Aufl., Leipzig 1911, S. 278.

[19] E. D. EASTMAN und R. T. MILNER, J. chem. Physics 1 (1933) 444.

[20] F. E. SIMON, Handbuch der Physik 10 (1925) 393.

Nach unseren heutigen Kenntnissen über kondensierte Mischphasen bei höheren Temperaturen kommen in der Mischungsentropie sehr häufig starke Abweichungen vom Idealwert (26) vor, die sogar bis zu negativen Werten der Mischungsentropie führen können[21]. Daß diese Abweichungen nicht grundsätzlich bei tiefen Temperaturen verschwinden, sondern daß im Gegenteil Mischungen, die bei höheren Temperaturen ideal sind, bei tiefen Temperaturen kein ideales Verhalten mehr zeigen, beweisen die Untersuchungen von SOMMERS, KELLER und DASH[22] an flüssigem Helium: Die Mischungsentropie für das flüssige Gemisch aus den Isotopen He^3 und He^4 liegt in der Nähe von 1 °K etwa 10% unter dem Idealwert.

Zu den Mischphasen, die bei tiefen Temperaturen negative Mischungsentropie aufweisen könnten, gehören vor allem Nichtelektrolytlösungen im Glaszustand. Man kennt niedrigmolekulare und hochmolekulare glasige Lösungen. Für die molare Zusatzentropie $\overline{S}^E$ solcher Mischungen wird im allgemeinen — nach unseren Erfahrungen an gewöhnlichen Nichtelektrolytlösungen bei höheren Temperaturen — für Zwecke einer orientierenden Betrachtung an binären Systemen ein zweiparametriger Ansatz ausreichend sein. Man schreibt z. B. bei niedrigmolekularen Lösungen[23]:

$$\overline{S}^E = x_1 x_2 [a + b(2x_1 - 1)]$$

und bei hochmolekularen Lösungen[23]:

$$\overline{S}^E = R \ln [1 + (r-1)x] - R x \ln r - \frac{r x (1-x)}{1 + (r-1)x} \left[a + b \frac{1 - (r+1)x}{1 + (r-1)x}\right].$$

Hierin sind a und b empirische Parameter, die unabhängig von der Zusammensetzung sind. x bzw. r bezeichnet den Molenbruch bzw. den Polymerisationsgrad der hochmolekularen Substanz. Im Falle der zweiten Formel ist bei großen Werten von r der erste Term so stark positiv, daß stets positive Werte für $\overline{S}^E$ resultieren[24]. Im Falle der ersten Formel können hingegen die Größen a

---

[21] R. HAASE und G. REHAGE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 994.

[22] H. S. SOMMERS jr., W. E. KELLER und J. G. DASH, Physic. Rev. **92** (1953) 1345.

[23] Vgl. R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956.

[24] Vgl. Abb. 45 (S. 465) sowie Abb. 47 und 48 (S. 468) in [23]. In Abb. 47 stellt die untere Kurve die Funktion $-\overline{G}^E/RT$ (nicht $\overline{G}^E/RT$!) dar, so daß die Größe $\overline{G}^E$, d. h. die grundmolare Freie Zusatzenthalpie des Systems Cyclohexan-Polystyrol, stets positiv ist.

und b so stark negativ werden, daß die Mischungsentropie — außer in unmittelbarer Umgebung von $x_1 = 0$ und $x_2 = 0$ — gemäß Gl. (22) negative Werte annimmt. Man kann auf diese Weise z. B. die negative Mischungsentropie des Systems Wasser — Triäthylamin annähernd wiedergeben[25]. Sind in einem solchen Falle a und b unabhängig von der Temperatur, so erhält man formal nach Gl. (23) negative Werte von $\Delta \overline{S}_0$.

Vom empirischen Standpunkt aus können wir zurzeit also weder entscheiden, ob und wann der Nullpunktswert $\Delta \overline{S}_0$ der Mischungsentropie durch den Idealwert (26) gegeben ist, noch eine Aussage darüber machen, ob $\Delta \overline{S}_0$ stets ein bestimmtes Vorzeichen hat. Es liegt daher nahe zu untersuchen, ob theoretische Betrachtungen in dieser Richtung weiterführen.

Soweit bisher molekularstatistische Rechnungen für Mischphasen bei tiefen Temperaturen durchgeführt worden sind — z. B. für flüssiges Helium[26] —, ergibt sich, daß bei $T = 0$ die Mischungen instabil gegenüber dem Zerfall in die reinen Komponenten sind bzw. daß ungeordnete Mischphasen bei Aufhebung der inneren Hemmungen in geordnete Mischphasen übergehen. Lassen wir diese Erkenntnis als allgemeinen Grundsatz gelten, so folgt: Alle Mischphasen, die nicht gerade stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen, würden bei $T = 0$ irreversibel in die reinen Komponenten (worunter auch geordnete Mischphasen zu verstehen sind) zerfallen, wenn die Hemmungen aufgehoben werden könnten. Setzen wir außerdem voraus, daß der Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes in jedem Falle richtig ist, so können wir eine Vorzeichenaussage über $\Delta \overline{S}_0$ ableiten[27].

Wir betrachten die adiabatische (isobare) Entmischung einer binären Mischphase, die sich bei einer sehr tiefen Temperatur T^* befindet, und nehmen an, daß die reinen Komponenten 1 und 2 bei der Temperatur T' entstehen. Dann ist nach der ersten der obigen Voraussetzungen, da wir T^* in der Nähe von 0 wählen können, der Entmischungsvorgang ein irreversibler Prozeß, der adiabatisch verläuft und daher mit einer

---

[25] Vgl. Abb. 43 (S. 449) in [23].

[26] I. Prigogine, R. Bingen und J. Jeener, Physica **20** (1954) 383, 516.

[27] Der Nullpunktswert der Mischungsenthalpie muß stets positiv sein. Dies folgt aus der Voraussetzung, daß bei $T = 0$ der Entmischungsvorgang irreversibel abläuft. Dann ist nämlich die Änderung der Freien Enthalpie, wie bei jedem wirklichen isotherm-isobaren Prozeß, negativ, so daß sich für die Entmischung bei $T = 0$ eine Enthalpieabnahme ergibt. Schon aus diesem Grunde kann der absolute Nullpunkt durch einen Entmischungsvorgang nicht erreicht werden.

Entropiezunahme verknüpft ist:

$$x_1\overline{S}_1(T') + x_2\overline{S}_2(T') - \overline{S}(T^*) > 0. \tag{27}$$

Bedeutet $\overline{C}_P$ die Molwärme der Mischphase und C_{P1} bzw. C_{P2} die Molwärme der reinen Komponente 1 bzw. 2, so gilt weiterhin [vgl. Gl. (1)]:

$$\overline{S}(T^*) = \overline{S}_0 + \int_0^{T^*} \frac{C_P}{T}\, dT,$$

$$\overline{S}_1(T') = \overline{S}_{01} + \int_0^{T'} \frac{C_{P1}}{T}\, dT,$$

$$\overline{S}_2(T') = \overline{S}_{02} + \int_0^{T'} \frac{\overline{C}_{P2}}{T}\, dT.$$

Aus diesen Beziehungen folgt mit Gl. (21) und (27):

$$\int_0^{T'} \frac{x_1\overline{C}_{P1} + x_2\overline{C}_{P2}}{T}\, dT - \int_0^{T^*} \frac{C_P}{T}\, dT - \Delta\overline{S}_0 > 0. \tag{28}$$

Nach der zweiten der obigen Voraussetzungen[28] darf die Endtemperatur T' nie den Wert Null annehmen, wie klein auch die Ausgangstemperatur T^* sei. Damit ergibt sich die Bedingung:

$$\Delta\overline{S}_0 \geq 0. \tag{29}$$

Wir finden also, daß die Mischungsentropie am absoluten Nullpunkt nicht negativ sein kann, wenn man voraussetzt, daß jede Mischphase bei $T = 0$ instabil gegenüber dem Zerfall in die reinen Komponenten ist und der Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes für jeden nur denkbaren Prozeß gilt[28]. Wir dürfen demnach höchstwahrscheinlich den allgemeinen Satz aussprechen, daß die Mischungsentropie, obwohl sie grundsätzlich sowohl positiv als auch negativ sein kann, bei $T = 0$ stets positiv ist. Die endgültige Klärung der Frage muß der Statistischen Mechanik vorbehalten bleiben. Eine allgemeine molekularstatistische Untersuchung des Problems könnte z. B. ergeben, daß einerseits der Nullpunktswert der Mischungsentropie stets positiv ist und andererseits jede Mischphase bei $T = 0$ in-

[28] Die zweite Voraussetzung ist nach Fußnote 27 im speziellen Falle des Entmischungsvorgangs eine Konsequenz der ersten Voraussetzung.

stabil gegenüber dem Zerfall in die reinen Komponenten ist. Dann würde umgekehrt aus der Ungleichung (28) nur folgen, daß auch durch einen Entmischungsvorgang der absolute Nullpunkt in einer endlichen Zahl von Schritten nicht erreicht werden kann.

Herrn Prof. Dr. A. Münster (Frankfurt/Main) danke ich für anregende Diskussionen. Herrn Prof. Dr. E. Jenckel bin ich dafür zu Dank verpflichtet, daß er mir die Durchführung dieser Arbeit in seinem Institut ermöglicht hat.

Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 373—392 (1956)

Über die Fluoreszenzlöschung durch Nitrobenzol

von

HEDWIG SEELENTAG

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. 7. 56)

Zusammenfassung

Es wurde photographisch-photometrisch das räumliche Abklingen der Anthrazenfluoreszenz in einer Benzol- bzw. Rizinusöllösung, mit und ohne Nitrobenzol- (= Löscher-) Zusatz untersucht. Die Löschung $\frac{J}{J_0}$ als Funktion der Konzentration c_N des Löschers folgt sehr gut dem Gesetz

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{1 + k c_N}.$$

Alle drei bisher für die Löschung vorgeschlagenen Mechanismen führen in erster Näherung auf diese Form. Die Löschung durch chemische Bindung scheidet aus, weil keinerlei Veränderung des Absorptionsspektrums von Anthrazen durch Nitrobenzolzusatz gefunden wurde, aber auch deshalb, weil sie keinen Einfluß der Zähigkeit des Lösungsmittels enthält. Eine reine Stoßlöschung kommt ebenfalls nicht in Frage, weil der Einfluß der Zähigkeit auf die Löschkonstante viel geringer ist, als nach der Theorie zu erwarten, und weil sich in Rizinusöl ein Ausbeutefaktor 8 der Löschung ergibt, d. h. zu jeder Löschung wäre nur ein $^1/_8$ Zusammenstoß nötig, was den Voraussetzungen der Theorie widerspricht. Nimmt man das alleinige Bestehen einer Resonanzlöschung nach FÖRSTER an, so passen die aus der Überdeckung des Fluoreszenzspektrums von Anthrazen und des Absorptionsspektrums von Nitrobenzol berechneten kritischen Radien gut zu den aus der beobachteten Löschung ermittelten. Die Berechnung aus den Spektren führt aber im Fall des Rizinusöls (Vernachlässigung der Wärme-Rotation) zu so kleinen Werten der Radien, daß die Voraussetzungen der Theorie nur noch schlecht erfüllt sind. Nimmt man eine Überlagerung von Stoß- und Resonanzlöschung bei Benzol, bei Rizinusöl praktisch reine Resonanzlöschung an, so kommt man bei Benzol zu einer Stoßentfernung, die der Summe der aus den Diffusionskoeffizienten ermittelten Molekülradien entspricht. Obwohl also reine Resonanzlöschung mit den Beobachtungen verträglich ist, werden diese am besten wiedergegeben, wenn man bei Benzol eine Überlagerung von Stoß- und Resonanzlöschung, bei Rizinusöl dagegen einen vernachlässigbar kleinen Stoßanteil annimmt.

1. Einleitung

Es ist eine bekannte Erfahrung, daß man bei Untersuchungen des RAMAN-Effektes die störende Fluoreszenz durch Zusatz geringer Mengen Nitrobenzol unterdrücken kann. Die Frage, ob es sich dabei um eine besonders gute Wegfilterung des ultravioletten Lichts handelt, ist in der Diplomarbeit der Verfasserin eindeutig dahin geklärt worden, daß Nitrobenzol ein echter Löscher ist. Die Versuche wurden damals mit einer reichlich undefinierten Substanz, nämlich Maschinenöl, durchgeführt, weil bei diesem die Fluoreszenz und ihre Löschung besonders auffällig ist, und die Lage des Fluoreszenzspektrums eine Abtrennung des von Nitrobenzol absorbierten Anteils erlaubt.

Für quantitative Messungen ist natürlich eine definierte Substanz erforderlich. Die Auswahl ist bei den Forderungen, welche an eine geeignete Versuchssubstanz gestellt werden, sehr klein. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde in Benzol bzw. Rizinusöl gelöstes Anthrazen als geeignete einfache Versuchssubstanz gewählt.

2. Die Anordnung zur Messung des Löschungs-Effekts

Abb. 1 gibt eine schematische Darstellung der Versuchsordnung. Es kommen stets gleichzeitig 2 Lösungen zur Beobachtung: Die zu untersuchende Lösung (Anthrazenlösung mit Nitrobenzolzusatz) in Küvette K_2 und eine Standardlösung (Anthrazenlösung ohne Nitrobenzolzusatz) in Küvette K_1. Das zur Fluoreszenzanregung dienende monochromatische parallele Lichtbündel trifft zunächst auf einen teildurchlässigen Spiegel S_1, der einen Teil nach K_1 reflektiert. Der Rest wird durch den undurchlässigen Spiegel S_2 nach K_2 gelenkt.

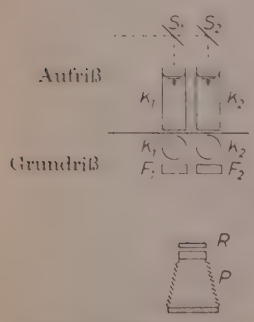


Abb. 1. Schema der Meßanordnung

Das entstehende Fluoreszenzlicht wird senkrecht zur Erregungsrichtung (also in horizontaler Richtung) photographiert. Auf dem Weg zum Photoapparat durchläuft es aber noch Filter, und zwar

das von K_1 kommende Licht das Filter F_1
das von K_2 kommende Licht das Filter F_2 } (Nitrobenzollösungen)

und beide die im Rahmen R direkt vor dem Kameraobjektiv stehenden Schottglasfilter.

Die Fluoreszenzintensitäten wurden photographisch-photometrisch gemessen, weil diese Methode durch Akkumulation die Registrierung geringster Intensitäten gestattet. Die Erzeugung höherer Fluoreszenzintensitäten scheitert an der Eigenschaft von Anthrazen, in nicht sehr verdünnten Lösungen durch einen photochemischen Prozeß zu dimerisieren. Die Meßgenauigkeit bei Verwendung eines *SEV* erwies sich als wesentlich geringer, da die zu messenden Lichtintensitäten nur Ströme gaben, die mit dem Dunkelstrom vergleichbar sind.

Die gleichzeitige Beobachtung von Prüf- und Standard-Substanz verhindert Fehler durch Schwankungen des Primärlichts und durch verschiedene Eigenschaften und Behandlung der photographischen Platten.

Die Beobachtung senkrecht zur Erregungsrichtung empfiehlt sich wegen der geringen Konzentration des fluoreszierenden Stoffs; auf direktem Wege kann so kein Erregerlicht mitgemessen werden. Das geringe RAYLEIGHsche Streulicht wird durch das Schottglasfilter weggenommen, das stets im Rahmen R steckt.

Bei Beobachtung senkrecht zur Erregungsrichtung kann die Erregerlichtabsorption durch Nitrobenzol folgendermaßen eliminiert werden: Man beobachtet 2 fluoreszierende Streifen, deren Intensität wegen der Erregerlichtabsorption von oben nach unten abnimmt, und zwar verschieden stark, weil der Extinktionskoeffizient der Lösung mit Nitrobenzol größer ist als der der Lösung ohne Nitrobenzol. Von Interesse ist die Intensität an der Lichteintrittsstelle, wo noch nichts absorbiert ist. Eine genaue Messung an dieser Stelle ist aber nicht möglich, weil an der Oberfläche durch Reflexe usw. Störungen entstehen. Es wird also die Fluoreszenz in ihrem ganzen Verlauf durch die Küvette beobachtet und auf die Oberfläche extrapoliert. Auf diese Weise werden zugleich zufällige Meßfehler durch das Plattenkorn usw. ausgemittelt.

Die Filterküvetten F_1 und F_2 enthalten Nitrobenzollösungen; das Lösungsmittel ist stets das gleiche wie in den Meßküvetten. Die Konzentrationen in den Filterküvetten sind so abgestimmt, daß die Fluoreszenzlichtabsorption links (durch das Nitrobenzol in F_1) ebenso stark ist wie rechts (durch das Nitrobenzol in $K_2 + F_2$).

Dadurch werden Intensitätsverringerung und Farbänderung infolge der Absorption des Fluoreszenzlichts durch Nitrobenzol eliminiert.

Die Nitrobenzolkonzentrationen F_1 und F_2 sind außerdem so gewählt, daß die Nitrobenzolabsorption des Fluoreszenzlichts während

ganzer Versuchsreihen konstant bleibt. Dadurch wird vermieden, daß man das Verhältnis der Intensität in K_1 und K_2 bei jeder Messung in einem anderen Ausschnitt des Anthrazenspektrums mißt.

In den Rahmen R können zusätzlich zu dem Filter gegen Streulicht noch andere Filter eingeschoben werden. So kann die Intensitätsverringerung in einzelnen Spektralbereichen gemessen und dadurch eine etwaige Verschiebung des Fluoreszenzspektrums festgestellt werden.

Das Lösungsmittel kann innerhalb der Apparatur unter Vakuum destilliert und dabei von Verunreinigungen und gelöstem Sauerstoff befreit werden. (Gelöster Sauerstoff kann bis zu 35 % der Anthrazenfluoreszenz löschen.)

Die Meß- und Filterküvetten stehen in einem Wasserthermostaten, der die Einstellung von Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 50 °C mit einer Genauigkeit von ± 0,5 °C erlaubt. Die photographische Aufnahme erfolgt durch ein Glasfenster und durch das Wasser.

Beschreibung einzelner wichtiger Teile

Abb. 2 zeigt eine aus Glas bestehende Meßküvette (1). An ihrer Vorderseite ist eine Skala eingeritzt, die mit der Fluoreszenz photographiert wird (im Schnitt nicht sichtbar). Das Lösungsmittel kann von (2) nach (1) destilliert werden. (3) ist der Ansatz für die dazu nötige Pumpe.

Nach der Überdestillation des reinen Benzols in das Versuchsgefäß muß dieses zur Einbringung von Anthrazen und Nitrobenzol nochmals geöffnet werden; da ein abermaliges Evakuieren durch Absaugen von Benzol die Konzentration ändern würde, wird an (4) ein Gefäß mit Pyrogallol-Lösung angeschlossen, die den über der Meßlösung stehenden Luftsauerstoff absorbiert.

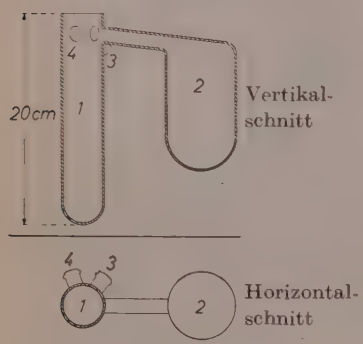


Abb. 2. Meßküvette mit angeschmolzenen Teilen

Die Diffusion der Sauerstoff-Moleküle zur Pyrogallol-Lösung wird dadurch gefördert, daß das Pyrogallol-Gefäß über dem Rührer des Thermostaten schwimmt und durch diesen in dauernder starker Bewegung gehalten wird.

Abb. 3 zeigt den aus Glas bestehenden Verschluß der Küvette. Der Rand *R R* wird auf den oberen Rand der Küvette Abb. 2 aufgesetzt. Zur Abdichtung und Halterung wird eine Gummihülse über die Ansatzstelle geschoben. Die Nasen *N* dienen zur Verhinderung schräger Lagerung des Einsatzes. Die Unterseite des Küvettenverschlusses taucht in die Meßflüssigkeit ein.

Bei der Messung fällt das Erregerlicht von oben in den Zylinder des Verschlusses und daraufhin direkt in die Meßflüssigkeit. Durch diese Anordnung werden Störungen durch Meniskusbildung gerade an der für die Messung wichtigsten Stelle, der Eintrittsstelle des Lichts, vermieden.

Die Küvetten für die Nitrobenzolfilter haben quadratischen Querschnitt mit Schichtdicke 15 mm.

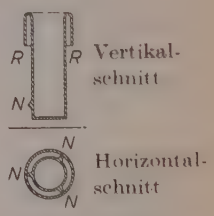


Abb. 3. Oberer Küvettenverschluß

Lichtquelle

Zur Erregung der Fluoreszenz werden die Quecksilberlinien bei 366 mμ verwendet. Kürzere Wellenlängen werden von Nitrobenzol zu stark absorbiert; längere haben den Nachteil, daß ihr Streulicht nur schlecht durch Filter vom Fluoreszenzlicht getrennt werden kann.

Als Lichtquelle dient eine Quecksilberdampflampe Hg Q 500 von Osram, ohne UV-Glaskolben. Der Vorschaltwiderstand wird auf 190 bis 200 Ω eingestellt, so daß bei 220 V Wechselstrom 1,15 A fließen. Die Lampe arbeitet bei einem Druck von 1 at; eine Lampe mit höherem Druck wurde trotz der größeren Leuchtdichte nicht verwendet, weil das Kontinuum bei diesen Typen zu intensiv ist.

Als Filter zur Isolierung von Hg 366 mμ wurden die Schottgläser WG 2, 1 mm, gegen $\lambda < 366$ mμ; und UG 1, 2 mm, gegen $\lambda > 366$ mμ verwendet.

Einrichtung zur Messung des Erregerlichtverhältnisses

Zur Messung des Verhältnisses der in die Küvette K_1 einfallenden zu der in K_2 einfallenden Erregerlichtintensität dient ein *Se*-Photoelement von Lange in Verbindung mit einem Multiflex-Galvanometer.

Photographische Einrichtung

Zur Aufnahme wird eine handelsübliche Plattenkamera verwendet. Filter vor dem Kameraobjektiv ermöglichen die Aufnahme verschiedener Spektralgebiete. Es kamen zur Messung:

Das ganze Spektrum $> 390\ m\mu$ (Filter GG 13, 2 mm, gegen Streulicht 366 $m\mu$),
oder nur die Wellenlängen $> 420\ m\mu$ (Filter GG 15, 2 mm),
oder nur die Wellenlängen $< 420\ m\mu$ (Fliter BG 1, 2 mm; + BG 3, 2 mm; + BG 25, 2 mm).

3. Substanzen

Als Lösungsmittel wurde Benzol bzw. Rizinusöl gewählt, um den Einfluß der Lösungsmittelzähigkeit auf die Löschung zu untersuchen. Mit festem Benzol kann nicht gearbeitet werden, weil die Proben nicht zu Einkristallen, sondern zu sehr vielen kleinen Kriställchen erstarren.

Die Anthrazenkonzentrationen betrugen 10^{-4}; $2 \cdot 10^{-4}$ und 10^{-3} Mol/l.

Geringere Konzentrationen fluoreszieren zu schwach; höhere dimerisieren.

Die Nitrobenzolkonzentrationen bewegten sich zwischen 0 und 0.14 Mol/l. Höhere Konzentrationen sind nicht ratsam, weil sie das Erregerlicht zu stark absorbieren. Außerdem werden die Fluoreszenz-Intensitäten dann so schwach, daß Störeffekte (z. B. RAMAN-Licht) ins Gewicht fallen.

Von Nitrobenzol und Rizinusöl wurden handelsübliche Proben des Reinheitsgrades DAB 6 verwendet.

Bei Benzol erwies es sich jedoch als notwendig, zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff zunächst eine Destillation im Stickstoff-Gegenstrom durchzuführen. Das Destillat wurde in einer Doppelschliffflasche unter Stickstoff-Atmosphäre aufbewahrt. Direkt vor Versuchsbeginn wurde in der Meßapparatur selbst eine 2. Destillation im Vakuum durchgeführt.

Das zur Verwendung kommende Anthrazen wurde durch wiederholtes Kochen mit Aktivkohle in Benzol vorgereinigt; dann wurde eine Anthrazen-Petrolätherlösung mit Al_2O_3 chromatographiert. Die so erhaltenen Anthrazenkristalle fluoreszieren bei Tageslicht violett. Eine grüne Fluoreszenz, die durch Tetracen schon bei einem Molverhältnis $1:3 \cdot 10^{-5}$ hervorgerufen wird, war nicht feststellbar.

Die Meßtemperaturen betrugen 20,5 bzw. 40 °C. Höher als 40 °C zu gehen ist nicht ratsam, weil der Dampfdruck des Benzols zu hoch wird und Rizinusöl sich zu zersetzen beginnt.

4. Meßverfahren

Die Messung des Verhältnisses der in die beiden Küvetten einfallenden Erregerlicht-Intensitäten wurde vor jeder Aufnahme durchgeführt, um den Einfluß kleiner Änderungen der Justierung und der optischen Eigenschaften der Spiegel (durch Oxydation usw.) auszuschalten. Jede Messung wurde 15 mal durchgeführt und die Lichtschwankungen ausgemittelt.

Als Plattenmaterial erwies sich Perutz normal, eine unsensibilisierte Platte mit normaler Gradation, als geeignet. Im Handel erhältliche sensibilisierte Platten wurden nicht verwendet, weil deren Sensibilisierung längerwellige Spektralbereiche betrifft, Anthrazen aber nur violett und blau fluoresziert. Bei Aufnahmen sehr schwacher Intensitäten wurden die Platten vorbelichtet und direkt vor Versuchsbeginn mit Quecksilberdampf hypersensibilisiert, wodurch die Empfindlichkeit auch im blauen und violetten Spektralgebiet erhöht wurde.

Die Belichtungszeit lag zwischen 1 Stunde und 1 Tag. Um von der Schwärzung der Platte auf die sie verursachende Intensität schließen zu können, wurde auf jede Platte ein Stufenkeil mit 10 geeichten Intensitätsmarken aufkopiert.

Zur Auswertung der Aufnahmen diente ein Zeiss-Registrier-Photometer.

5. Auswertung der Messungen

Abb. 4 ist das Positiv einer beliebig herausgegriffenen Aufnahme. Die beiden langsam abklingenden vertikalen Streifen sind Bilder der Fluoreszenzerscheinungen in den beiden Küvetten. Das Lösungsmittel war Benzol; die Anthrazenkonzentration betrug 10^{-4} Mol/l. Die linke Küvette (K_2) enthielt außerdem 0,0037 Mol/l Nitrobenzol. Die stärkere Absorption des Erregerlichts in dieser Lösung ist aus der Aufnahme ersichtlich. Bei der Bestimmung der Löschung ist zu beachten, daß sich die in K_2

Abb. 4. Meßaufnahme, links mit, rechts ohne Nitrobenzol

einfallende Erregerlichtintensität zu der in K_1 einfallenden wie 1,51 : 1 verhielt.

Die dünnen Querstreifen rühren von den Skalen an der Vorderseite der Küvetten her. Sie ermöglichen die Bestimmung der Abstände von der Lichteintrittsstelle.

Die Aufnahmen wurden lichtelektrisch photometriert. Aus den Registrierkurven ergibt sich das Diagramm Abb. 5. Auf der Abszisse

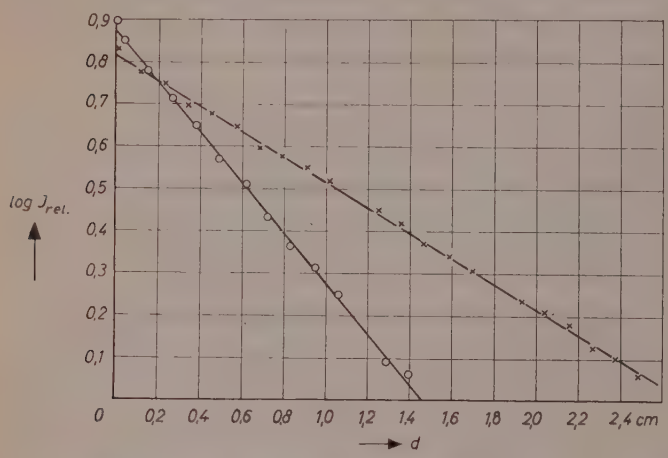


Abb. 5. Räumliche Abklingung der Fluoreszenzintensität. o mit Nitrobenzol, × ohne Nitrobenzol. d Abstand von der Lichteintrittsstelle. (Die einfallende Intensität ist in beiden Fällen etwas verschieden)

ist der Abstand d von der Lichteintrittsstelle in cm aufgetragen; auf der Ordinate der Logarithmus der Fluoreszenzintensität.

Man erhält das Verhältnis der Fluoreszenzausbeuten in den beiden Lösungen, wenn man das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenz an den Oberflächen $d = 0$ aus Abb. 5 durch das Verhältnis der Primärlichtintensitäten dividiert.

Eine Kontrolle der photographischen Messung wurde durch lichtelektrische Messung der Absorptionskoeffizienten von Anthrazen und Nitrobenzol in Unicam-Spektralphotometer vorgenommen. Die Werte des Absorptionskoeffizienten decken sich auf 3 % mit den aus der Steigung der Kurven Abb. 5 entnommenen.

6. Meßergebnisse

Die gemessene Fluoreszenzintensität des gelösten Anthrazens in Abhängigkeit von der Nitrobenzolkonzentration ist aus Abb. 6 ersichtlich. Auf der Abszisse ist die Nitrobenzolkonzentration c_N in Mol/l, auf der Ordinate die Intensität J, dividiert durch die Intensität J_0 ohne Nitrobenzol, aufgetragen.

Die steilere Kurve gibt die Meßergebnisse mit dem Lösungsmittel Benzol, die flachere die mit dem Lösungsmittel Rizinusöl.

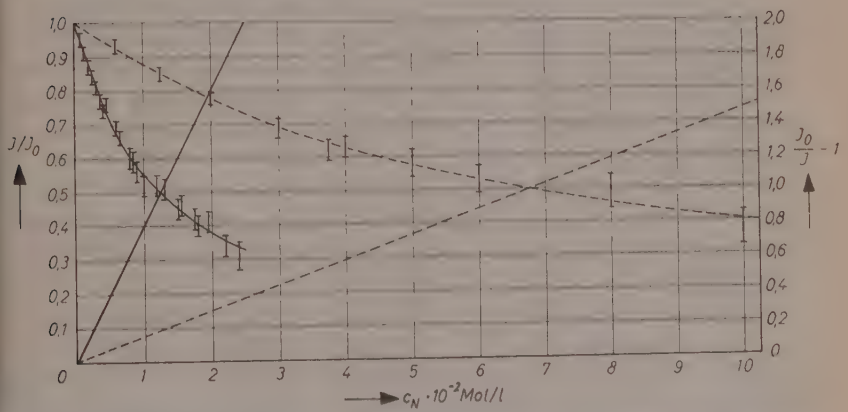


Abb. 6. Fluoreszenzintensität von Anthrazenlösungen in Abhängigkeit von der Nitrobenzolkonzentration. Lösungsmittel Benzol; ------ Lösungsmittel Rizinusöl. Hyberbolische Kurven: Ordinatenskala $\frac{J}{J_0}$

Gerade: Ordinatenskala $\frac{J_0}{J} - 1$

Trägt man auf der Ordinate nicht $\frac{J}{J_0}$, sondern $\frac{J_0}{J} - 1$ auf, so erhält man aus den ausgeglichenen Kurven 2 Gerade mit verschiedener Neigung. Sie sind ebenfalls in Abb. 6 eingezeichnet.

Die Fluoreszenzintensität nimmt also bei Nitrobenzolzusatz nach dem Gesetz

$$\frac{J_0}{J} - 1 = kc_N$$

oder

$$\boxed{\frac{J}{J_0} = \frac{1}{1 + kc_N}} \qquad \text{(I)}$$

ab.

Die Konstante k aus (I), die „Lösch-Konstante", ist vom Lösungsmittel abhängig; sie beträgt

bei Benzol: $k = 80 \pm 4$ l/Mol

bei Rizinusöl: $k = 15 \pm 1$.

Eine Abhängigkeit von anderen Versuchsbedingungen trat nicht auf:

Messungen mit Substanzen verschiedener Herstellerfirmen und verschiedener Reinigungsprozesse führten zu den selben Löschkurven. Die Ergebnisse sind also nicht von Verunreinigungen verursacht.

Auch Messungen mit steigenden und fallenden Nitrobenzolkonzentrationen brachten dieselben Ergebnisse. Die Fluoreszenzintensität einer Anthrazenlösung mit Nitrobenzol hängt nicht davon ab, ob die Nitrobenzolkonzentration durch Zugabe von Nitrobenzol zu einer weniger konzentrierten Lösung oder durch Verdünnen einer konzentrierten Lösung erreicht worden ist.

Messungen bei den Anthrazenkonzentrationen $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ergaben keine Unterschiede. Daraus folgt, daß durch Selbstlöschung, Reabsorption und Reemission keine Meßfehler verursacht werden.

Messungen mit verschiedenen Filtern vor dem Kameraobjektiv sollten die Frage klären, ob bei der Löschung eine wesentliche Farbänderung stattfindet. Es wurde das ganze Spektrum und dann sein kurzwelliger und sein langwelliger Teil beobachtet. Innerhalb der Meßgenauigkeit war kein Unterschied der Löschkurven festzustellen; das Fluoreszenzspektrum bleibt bei der Löschung im wesentlichen unverändert.

Messungen bei 40 °C führten zum selben Ergebnis wie Messungen bei 21,5 °C; die Temperaturänderung blieb ohne Einfluß auf die Löschung. Um zu prüfen, ob durch die Erwärmung eine chemische Veränderung hervorgerufen wird, wurde jede Probe nach der Messung bei 40 °C wieder auf 21,5 °C abgekühlt und nochmals gemessen. Das Ergebnis stimmte stets mit dem Ergebnis der Messung vor Erwärmung überein.

Zu den Messungen mit dem Lösungsmittel Rizinusöl soll noch folgendes bemerkt werden:

Rizinusöl selbst fluoresziert bei Anregung mit 366 mμ im ganzen sichtbaren Spektralgebiet, besonders im grünen. Da sich die Emissionsspektren von Anthrazen und Rizinusöl überlappen, läßt sich auch durch Blaufilter nicht ganz vermeiden, daß ein Teil der Platten-

schwärzung von der Rizinusölfluoreszenz herrührt. Es wurden Messungen durchgeführt, bei denen sich in der einen Küvette Rizinusöl, in der anderen Anthrazenlösungen in Rizinusöl befanden.

Tabelle 1. *Das gemessene „Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten" bei verschiedenen Anthrazenkonzentrationen und bei verschiedenen Filtern vor dem Kameraobjektiv*

Filter / Anthrazenkonzentration (Mol/l)	GG 13 + GG 15 (Gelbfilter)	GG 13	GG 13 + BG 1 + BG 3 + BG 25 (3 Blaufilter)
10^{-4}	0,37	0,25	0,16
10^{-3}	0,04	0,03	0,02

„Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten" wurde unter Anführungszeichen gesetzt, weil der Wert durch die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Platte verzerrt ist. (Es war auch gar nicht beabsichtigt, das wirkliche Intensitätsverhältnis zu messen. Die Messung sollte nur zeigen, daß die Intensitätsverringerung durch Nitrobenzolzusatz nicht einfach durch die Intensitätsverringerung der Rizinusölfluoreszenz zu erklären ist.)

Die Fluoreszenz des Rizinusöls wird durch Nitrobenzol merkwürdigerweise genau nach demselben Gesetz gelöscht wie die des Anthrazens in Rizinusöl. Abhängigkeit von der Reihenfolge der Messungen oder von der Temperatur ergab sich auch hier nicht. Auch eine Farbänderung war nicht festzustellen.

7. Fehlerbetrachtung

1. Eine Vortäuschung von Löschung durch Absorption des Fluoreszenzlichts durch Nitrobenzol ist durch die in Abschnitt 2 angegebenen Nitrobenzolfilter verhindert. Die Konzentrationen in diesen Filtern wurden durch Integration über die Absorption in allen Schichten des fluoreszierenden Bündels berechnet. Die so ermittelte Filterkonzentration ist streng nur für eine Wellenlänge richtig. Es wurde ein Mittelwert des Absorptionskoeffizienten von Nitrobenzol herangezogen, bei dessen Berechnung das Spektrum der Anthrazenfluoreszenz, die Durchlässigkeitskurven des Filters am Kameraobjektiv und der Glasteile der Apparatur, sowie die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der photographischen Platte berücksichtigt wurden. Der

systematische Fehler, der dadurch entsteht, daß man den mittleren Absorptionskoeffizienten von Nitrobenzol um den Faktor 10 größer als so berechnet annimmt, beträgt etwa 0,3%.

2. Ein geringer Fehler durch die nicht ganz gleichmäßige Ausleuchtung der photographischen Platte konnte rechnerisch berücksichtigt werden. Auch ohne diese Korrektur läge er unter 0,5%.

3. Bei der Eichung der Platte durch den Schwärzungskeil wurden die Regeln der photographischen Photometrie, soweit möglich, eingehalten. Die Verwendung derselben Wellenlänge zum Kopieren des Stufenkeils wie zur Meßaufnahme war allerdings nur angenähert möglich. Es entstand dadurch aber kein Fehler. Abb. 5 (und alle hier nicht wiedergegebenen Diagramme dieser Art) zeigen die erwartete exponentielle Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Abstand von der Lichteintrittsstelle. Auch der Absorptionskoeffizient ergab sich aus diesen Diagrammen stets wie bei der Messung mit dem Spektrometer.

4. Die Verfälschung der Meßergebnisse durch Streu- und RAMAN-Licht liegt unter 1%. Benzol ohne Anthrazen zeigte bei Bestrahlung eine seitlich beobachtbare Lichtintensität von weniger als 0,2% der Fluoreszenz-Intensität einer Lösung mit 10^{-4} Mol/l Anthrazen. Bemerkenswerte RAMAN-Linien von Anthrazen treten im gemessenen Spektralbereich nicht auf.

5. Daß das Verhältnis der Primärintensitäten richtig gemessen wurde (d. h. der Photostrom im Meßbereich der Lichtintensität proportional ist), beweisen Aufnahmen gleicher Lösungen in beiden Küvetten, bei denen das Verhältnis der Fluoreszenzlichtintensitäten gleich dem Verhältnis der Primärlichtintensitäten ist.

8. Messung von Absorptionsspektren

Es wurde untersucht, ob sich das Absorptionsspektrum von Anthrazen bei Zugabe von Nitrobenzol ändert.

Die Messungen wurden mit einem Unicam-Gerät durchgeführt. Dies ist ein lichtelektrisches Spektralphotometer, bei dem die Durchlässigkeit einer Lösung auf die Durchlässigkeit des Lösungsmittels in genau gleicher Küvette bezogen wird. So werden Reflexion und Lösungsmittelabsorption eliminiert. Man erhält das Absorptionsspektrum des gelösten Stoffs.

Es wurden folgende Messungen durchgeführt:

Bei Meßreihe 1 enthielt Küvette *a* eine Anthrazenlösung, Küvette *b* das reine Lösungsmittel.

Bei Meßreihe 2 enthielt Küvette *a* Anthrazen und Nitrobenzol in einem Lösungsmittel, Küvette *b* nur Nitrobenzol (derselben Konzentration) in demselben Lösungsmittel. Das Absorptionsspektrum des Nitrobenzols tritt nicht in Erscheinung, doch ist ein etwaiger Einfluß des Nitrobenzols auf das Anthrazenspektrum zu beobachten.

Als Lösungsmittel wurden Benzol, Rizinusöl und Methylzyklohexan verwendet.

Bei Messungen mit dem Lösungsmittel Rizinusöl sind Feinheiten des Spektrums nicht zu beobachten, weil Rizinusöl im Meßbereich absorbiert und die Spaltbreite des Monochromators deshalb sehr groß gewählt werden muß. Messungen mit Methylzyklohexan sollten zeigen, ob ein etwaiger Einfluß von Nitrobenzol auf das Anthrazenspektrum nur deshalb nicht sichtbar wird, weil Benzol dieselbe Wirkung auf das Spektrum ausübt.

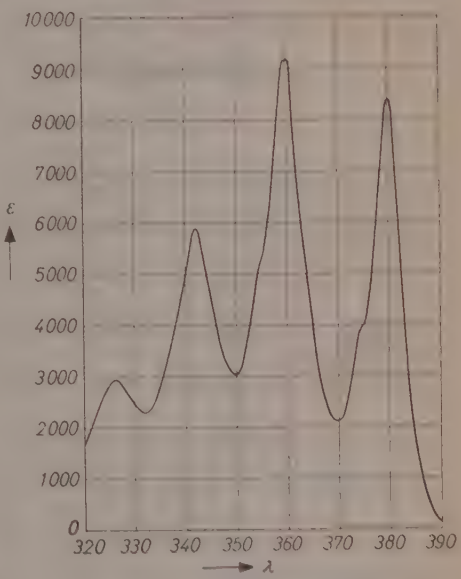


Abb. 7. Absorptionsspektrum von Anthrazen in Benzol

Die Meßergebnisse sind in Abb. 7, 8 und 9 dargestellt. Der Abstand der Meßpunkte auf der Abszisse beträgt je 1 mμ. Auf der Ordinate ist der dekadische molare Extinktionskoeffizient aufgetragen.

Abb. 7 gibt das Anthrazenspektrum in Benzol. Bei Zugabe von Nitrobenzol ändert sich das Spektrum in keiner Weise.

Abb. 8 zeigt das Ergebnis analoger Messungen mit dem Lösungsmittel Rizinusöl. Auch hier ist kein Einfluß von Nitrobenzol feststellbar. Die schwächere Ausbildung der Maxima gegenüber dem Spektrum in Benzol ist durch die größere Spaltbreite zu erklären.

In Abb. 9 ist das Anthrazenspektrum in Methylzyklohexan ohne und mit Nitrobenzolzusatz dargestellt. Nitrobenzol bewirkt auch hier

keinerlei Veränderungen. Das Spektrum ist allerdings gegenüber dem in Benzol und Rizinusöl verändert. Es ist nach kürzeren Wellen verschoben und zeigt die Ausbildung eines Maximums bei 371,5 mμ. Doch ist dies für das vorliegende Problem nicht von Bedeutung.

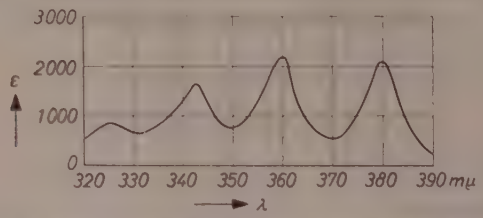


Abb. 8. Absorptionsspektrum von Anthrazen in Rizinusöl

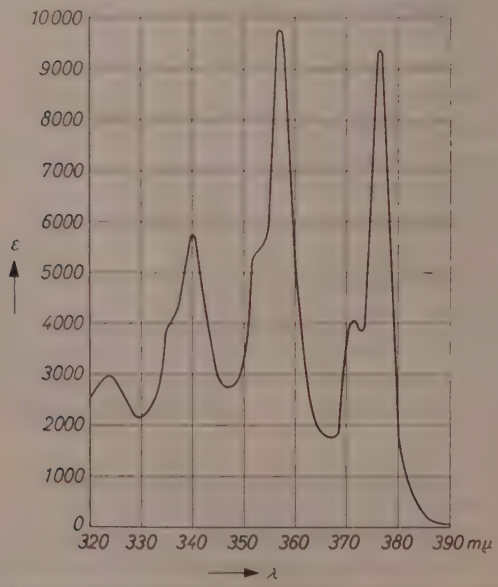


Abb. 9. Absorptionsspektrum von Anthrazen in Methylzyklohexan

Die verwendeten Konzentrationen waren
bei Anthrazen $5 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l,
bei Nitrobenzol 10^{-2} und 10^{-1} Mol/l.

Bei diesen Konzentrationen ist schon eine starke Löschung zu beobachten. Eine Verwendung höherer Konzentrationen bei der

Beobachtung der Spektren verbietet sich wegen der starken Absorption, die eine zu große Spaltbreite erfordert und dadurch die Genauigkeit erheblich herabsetzt.

9. Diskussion der Ergebnisse

Das Löschgesetz

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{1 + kc_N} \tag{I}$$

läßt 3 Möglichkeiten der Deutung zu.

1. Statische Löschung

Die Löschung wird durch Bildung eines nicht fluoreszenzfähigen Komplexes zwischen dem fluoreszierenden Molekül und dem Löschmolekül verursacht. Die Löschformel (I) ergibt sich durch elementare Rechnung aus dem Massenwirkungsgesetz.

Bei einer einigermaßen noch als Bindung zu bezeichnenden Anlagerung muß eine Änderung des Absorptions- und Emissionsspektrums erwartet werden. Tatsächlich bleiben aber in vorliegendem Fall die Spektren konstant.

Die Löschung ist also nicht statisch bedingt. Auch die universelle Eigenschaft des Nitrobenzols als Löscher spricht gegen diese Deutung.

2. Stoßtheorie

Dieser Theorie liegt der Gedanke zugrunde, daß durch Stöße 2. Art zwischen fluoreszierenden und löschenden Molekülen die Anregungsenergie in kinetische Energie des Löschers überführt wird[1].

Wawilow hat die Stoßtheorie auch auf Lösungen angewandt[2]. Die Zahl der Löschprozesse wird durch die Diffusionsgeschwindigkeiten der Stoßpartner bestimmt; die Löschkonstante k der Löschformel (I) ist daher in erster Näherung der Zähigkeit η des Lösungsmittels umgekehrt proportional.

Die vorliegende Arbeit ergab in der Tat in dem zähen Lösungsmittel Rizinusöl eine geringere Löschung als in dem fluiden Benzol. Der Einfluß der Zähigkeit ist aber viel kleiner als nach der Wawilowschen Theorie zu erwarten.

---

[1] O. Stern und M. Volmer, Physik. Z. **20** (1919) 183.

[2] S. J. Wawilow, Z. Physik **50** (1928) 52.

Tab. 2 gibt das Verhältnis der Zähigkeiten und der Löschkonstanten.

Tabelle 2

t °C	$\frac{\eta_{Rizinus}}{\eta_{Benzol}}$	$\frac{k_{Benzol}}{k_{Rizinus}}$
21,5°	$\frac{8,6}{0,0064} = 1350$	$\frac{80}{15} = 5$
40°	$\frac{2,3}{0,0050} = 460$	$\frac{80}{15} = 5$

Aus dieser Gegenüberstellung ist ersichtlich, daß die Löschung der Anthrazenfluoreszenz durch Nitrobenzol zumindest nicht vorwiegend durch die WAWILOWsche Theorie erklärt werden kann.

UMBERGER und LA MER[3] erhielten aus der Stoßtheorie

$$k = \frac{4\pi}{1000} L\gamma a \left\{(D_1 + D_2)\,\tau + \gamma a \,|\, (D_1 - D_1)\,\tau\right\}$$

wobei k = Löschkonstante der Löschformel (I)

L = LOSCHMIDTsche Zahl

γ = „Ausbeutefaktor" (≤ 1; ein Stoß führt mit der Wahrscheinlichkeit γ zum Löschprozeß)

a = Abstand der Mittelpunkte der Stoßpartner

D_1, D_2 = Diffusionskoeffizienten der Stoßpartner

τ = Abklingzeit ohne Löscher.

Da die Theorie den Energieübergang bei Berührung der Stoßpartner annimmt, kann man für a die Summe der nach EINSTEIN[5] aus den Diffusionskoeffizienten bestimmten Molekülradien setzen. In vorliegendem Fall erhält man $a = 6$ ÅE.

τ ist für Anthrazen in Benzol $= 3,5 \cdot 10^{-9}$ sec[4]. Die Abklingzeit ist allgemein nicht oder nur unbedeutend vom Lösungsmittel abhängig, so daß man diesen Wert angenähert auch für Anthrazen in Rizinusöl annehmen darf.

$$D_1 + D_2 = 2,7 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{sec in Benzol}^{6,\,5};$$
$$= 2,0 \cdot 10^{-1}\ \text{cm}^2/\text{sec in Rizinusöl}^{5}.$$

[3] J. Q. UMBERGER und V. K. LA MER, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 1099.

[4] A. SCHMILLEN, Z. Physik **135** (1953) 294.

[5] A. EINSTEIN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **14** (1908) 235.

[6] M. G. THOVERT, C. R. Acad. Sci. [Paris] **150** (1910) 270; Ann. Physique **2** (1914) 369.

Die Formel von UMBERGER und LA MER ermöglicht also die Bestimmung des Ausbeutefaktors γ. Für die Löschung in Benzol erhält man $\gamma = 1{,}5$, ein Ergebnis, das wegen der Näherungen der Theorie noch tragbar ist. Der Wert für Rizinusöl, $\gamma = 8$, würde jedoch bedeuten, daß zu einem Löschprozeß nur ein achtel Zusammenstoß nötig ist, was in Widerspruch zu den Voraussetzungen der Theorie steht.

Die in vorliegender Arbeit beobachtete Löschung ist also sicher nicht reine Stoßlöschung.

3. Theorie der Energiewanderung

Die Anregungsenergie wandert über die Lösungsmittelmoleküle hinweg durch elektrische Kopplung der Eelektronenoszillatoren vom fluoreszierenden zum löschenden Molekül. Eine Theorie dieser Art ist von FÖRSTER entwickelt und diskutiert worden[7]. Die von FÖRSTER abgeleitete Funktion

$$\frac{J}{J_0} = 1 - \sqrt{\pi}\,\frac{c}{c_0}\,e^{-\left(\frac{c}{c_0}\right)^2}\left\{1 - \Phi\left(\frac{c}{c_0}\right)\right\}$$

(c_0 = eine durch die Eigenschaften der beiden Oszillatoren bestimmte Konstante,

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^{\infty} e^{-\xi^2}\,d\xi$$

= GAUSSsches Fehlerintegral) führt innerhalb der Meßgenauigkeit zur selben Kurvenform wie (I).

Aus den Löschkurven Abb. 7 oder aus Gl. (I) kann man eine Halbwertskonzentration $c'_N = \frac{1}{k}$ definieren, bei der die Fluoreszenzintensität auf die Hälfte gesunken ist. In diesem Fall besteht gleiche Wahrscheinlichkeit für Löschung wie für Emission. Aus der Halbwertskonzentration läßt sich ein kritischer mittlerer Abstand zwischen Löscher- und Leuchtmolekül angeben, unterhalb dessen noch überwiegend Löschung stattfindet.

Bei Löschung in dem Lösungsmittel Benzol ist $k = 80\ \mathrm{cm^3/Millimol}$, also ist die Halbwertskonzentration $c'_N = \frac{1}{80}\,0{,}0125$ Millimol/cm³.

---

[7] TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53 (1949) 93; Z. Naturforsch. 4a (1949) 321; Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen 1951.

1 cm³ Lösung enthält $12{,}5 \cdot 10^{-6}\, L$ (L = LOSCHMIDTsche Zahl) Moleküle. Ihr mittlerer Abstand ergibt sich hieraus zu $d = 58$ ÅE.

Schlägt man um ein Löschermolekül eine Kugel mit Radius $R = \frac{d}{2}$, so liegen innerhalb dieser Kugel alle vorhandenen Abstände des Leuchtmoleküls vom Löscher. Nach einer einfachen Wahrscheinlichkeitsbetrachtung ist dann der mittlere Abstand $R_0 = \frac{3}{4} R$, also bei Benzol $R_0 = 22$ ÅE.

Für Rizinusöl ergibt sich durch analoge Rechnung: mittlerer Abstand der Löschermoleküle $d = 33$ ÅE; mittlerer Abstand der Leuchtmoleküle von den Löschermolekülen $R_0 = 12$ ÅE.

Der aus der Diffusion folgende mittlere Molekülradius ist bei Anthrazen 3,7 ÅE. In Benzol tritt also die Löschwirkung noch auf, wenn der Abstand der beiden Molekülmittelpunkte rund 6 mal so groß ist wie der Radius des unangeregten Leuchtmoleküls; in Rizinusöl, wenn er 3 mal so groß ist.

Eine strengere Rechnung gibt FÖRSTER l. c. (Ihr liegt allerdings die Annahme zugrunde, daß der Abstand zwischen Leucht- und Löschermolekül groß gegen die Moleküldimensionen selbst ist, was hier nur sehr beschränkt der Fall ist.) Diese Theorie gibt aus den Meßergebnissen $R_0 = 25$ ÅE in Benzol und 14 ÅE in Rizinusöl.

Bei Nitrobenzol-Anthrazen sind nun glücklicherweise die Daten vorhanden, um den kritischen Abstand auf ganz andere Weise zu berechnen, nämlich aus der Überdeckung des Fluoreszenzspektrums mit dem Absorptionsspektrum des Löschers, und aus der Abklingzeit der Fluoreszenz. Letztere ist von SCHMILLEN[4] gerade für Anthrazen in Benzol sehr genau gemessen und mit $\tau = 3{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec festgestellt. Die Formel von FÖRSTER gibt

$$R_0 = \sqrt[6]{\frac{3 \cdot 10^6 (\ln 10)^2 c \tau J_{\tilde{\nu}}}{8 \pi^4 n^2 L^2 \tilde{\nu}_0^2}}$$

Dabei ist

c = Lichtgeschwindigkeit
n = Brechungsindex des Lösungsmittels
L = LOSCHMIDTsche Zahl
τ = mittlere Lebenszeit des angeregten Zustandes des fluoreszierenden Moleküls ohne Löscherzusatz
$\tilde{\nu}_0$ = Wellenzahl des reinen Elektronenübergangs im fluoreszierenden Molekül; hier = 26230 cm⁻¹

$$J_{\tilde{\nu}} = \int_{\infty}^{0} \varepsilon_L(\tilde{\nu})\, \varepsilon_A(2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})\, \alpha\, \tilde{\nu}; \qquad \tilde{\nu} = \text{Wellenzahl}$$

ε_A = dekatischer molarer Absorptionskoeffizient des fluoreszierenden Stoffes

ε_L = Absorptionskoeffizient des Löschers

= „Überdeckungsintegral" des Absorptionsspektrums des Löschers mit dem bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ gespiegelten Absorptionsspektrum des fluoreszierenden Stoffes. Letzteres ist hier unter Verwendung der Symmetrieregel an Stelle des Fluoreszenzspektrums eingeführt worden.

Das Absorptionsspektrum von Anthrazen ist aus Abb. 7 ersichtlich. Abb. 10 zeigt das Absorptionsspektrum von Nitrobenzol im betreffenden Spektralgebiet, nach einer Messung mit dem Unicam-Spektrometer. $J_{\tilde{\nu}}$ ergibt sich hieraus zu $3 \cdot 10^8$ cm^3 Millimol^{-2}.

Aus obiger Formel errechnet sich ein kritischer Abstand von $R_0 = 11$ ÅE. Die Übereinstimmung der Größenordnung ist in Anbetracht der vielen Vereinfachungen der Theorie bemerkenswert; doch ist zu beachten, daß R_0 wegen der 6. Wurzel ziemlich unempfindlich gegen $J_{\tilde{\nu}}$ und τ ist.

Die Energieübertragung durch Resonanz wird bei strengerer Rechnung wegen des Wechsels der gegenseitigen Orientierung der Oszillatoren ebenfalls, aber in geringem Maß, durch die Zähigkeit beeinflußt. Nach Förster ist bei völlig starrem Leuchtmolekül R_0 um den Faktor 0,545 gegenüber dem Wert verringert, der bei voller Molekularbewegung gilt. Dies macht für k bereits den Faktor 6 aus. Das Verhältnis 5 der Löschkonstanten ist damit verträglich.

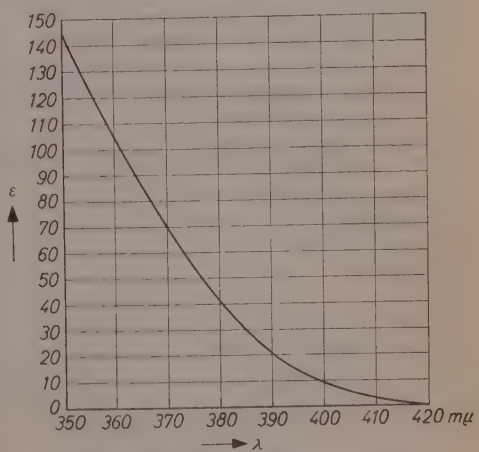


Abb. 10. Absorptionsspektrum von Nitrobenzol

Andererseits ist eine Überlagerung von Stoß- und Resonanzlöschung denkbar, ja wahrscheinlich. Zur Abschätzung des Resonanzanteils nehmen wir an, daß die Resonanzlöschung in dem zähen Rizinusöl rein vorliegt. Dann bleibt für den Wert von k, der auf Stoßlöschung beruht, die Größe (80—15) = 65 cm³/Millimol.

Aus der Formel von UMBERGER und LA MER (siehe S. 388) erhält man dann $\gamma a = 7$ ÅE; $\gamma \approx 1$. Es kommt bei jeder Berührung der beiden Moleküle Löschung zustande.

Nachdem also die Löschung nicht statisch, sondern dynamisch, d. h. durch Resonanzübergang und wahrscheinlich auch durch Stoß, zu deuten ist, ist noch die Frage zu klären, ob nicht durch die Polarisation des Fluoreszenzlichts ein systematischer Meßfehler verursacht sein könnte. Bei der dynamischen Löschung fallen vor allem solche Moleküle für die Emission aus, deren Anregungszustand langlebig ist. Dadurch wird die Beeinträchtigung des Polarisationsgrades durch die Wärmebewegung geringer: der Polarisationsgrad steigt und die Intensität scheint zu sinken.

Die Durchrechnung nach PERRIN[8] ergibt aber im vorliegenden Fall einen systematischen Meßfehler von nur etwa 1 %.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das fördernde Interesse bin ich Herrn Prof. JOOS sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. SCHEIBE (Phys.-Chem. Institut) danke ich für die freundliche Überlassung des Unicam-Spektrometers.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1956

---

[8] F. PERRIN, Acta physica polon. 5 (1936) 335.

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, Bd. 9, S. 393—396 (1956)

Kurze Mitteilung

Untersuchungen am *IR*-Spektrum von Anilin

(Eingegangen am 11. 10. 56)

Im Rahmen der thermodynamischen Untersuchungen des Institutes interessierte das Infrarotspektrum von Anilin in reiner Form und in Mischungen.

Für Anilin in CCl_4 untersuchten Fuson und Josien[1] den Einfluß des Lösungsmittels auf das *IR*-Spektrum im Bereich der *NH*-Valenzschwingungen (4000 bis 3000 cm^{-1}). Sie fanden beim Übergang von reinem zu sehr verdünntem Anilin eine Verschiebung der beiden *NH*-Valenzschwingungsbanden von 3432 und 3353 nach 3482 und 3395 cm^{-1}.

Am gleichen System wurden Messungen im Bereich von 4000 bis 900 cm^{-1} und für Konzentrationen von 100 bis 1 Molprozent durchgeführt. Wellenzahlen und Absorptionen wurden für alle Banden bestimmt, die bei reinem Anilin in einer Schichtdicke von $d = 0{,}01$ mm eine Absorption von mehr als 10% zeigen. Gemessen wurde mit einem *IR*-Spektrographen der Firma Leitz (*NaCl*-Prisma). Die Versuchstemperaturen betrugen 30 und 80° C. Die Wellenzahleichung erfolgte mit Methanoldampf, CO_2 und Polystyrolfolie[2]. Die Ergebnisse sind für zwei Konzentrationen in der Tab. 1 angegeben. Die Angaben der Absorption beziehen sich auf die Bandenmaxima, wobei Bandenüberlagerungen zeichnerisch berücksichtigt wurden.

Der Fehler für die Wellenzahlen beträgt bei 3000 cm^{-1} 6 cm^{-1}, von 2000 cm^{-1} ab 2 cm^{-1}. Die spektrale Spaltbreite betrug 10 cm^{-1} im Gebiet um 3000 cm^{-1} und nahm dann nach kleineren Wellenzahlen hin auf 2 cm^{-1} ab. Sie war immer deutlich kleiner als die Halbwertsbreiten

[1] N. Fuson und M. Josien, J. chem. Physics **20** (1952) 145.

[2] E. K. Plyler und C. W. Peters, J. Res. NBS., **45** (1950) 462.

der Banden. Der Fehler in der Absorption beträgt etwa 15% des angegebenen Wertes für das reine Anilin, für die verdünnte Lösung ist er kleiner.

Außer den von Fuson und Josien angegebenen Verschiebungen an den NH-Valenzbanden ist also kein Einfluß des Lösungsmittels auf die Bandenlage außerhalb der Fehlergrenzen nachzuweisen. Auffallend sind dagegen die vielfachen Änderungen in der Absorption bei der Verdünnung, die an den verschiedenen Banden zum Teil in entgegengesetzter Richtung erfolgen. Solche Änderungen treten auch an den sehr intensiven Banden 5 und 6 auf, wie Untersuchungen bei geringeren Schichtdicken zeigten. Und zwar nimmt die Intensität der Bande 5 bei der Verdünnung deutlich zu, während die Bande 6 wesentlich schwächer wird. Eine Temperaturerhöhung von 30°C auf 80°C ergab lediglich eine Verschiebung der NH-Valenzbanden um etwa 20 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen.

Neben dem normalen Anilin wurde auch an der Amino-Gruppe deuteriertes Anilin in CCl_4 untersucht. Der Austausch von H gegen D erfolgte dabei in schwerem Wasser zu einem erheblichen Teil, was an

Tabelle 1

	reines Anilin $c = 10{,}9$ Mol/l $d = 0{,}01$ mm		Anilin in CCl_4 $c = 0{,}113$ Mol/l $d = 0{,}97$ mm		
Bezeichnung der Bande	Wellenzahl in cm^{-1}	Absorption in %	Wellenzahl in cm^{-1}	Absorption in %	Zuordnung
1	3433	45	3484	41	ν_a (NH)
2	3353	69	3401	46	ν_s (NH)
3	3226	32	3226	6	?
4	3040	42	3044	58	ν (CH)
5	1621	> 90	1620	> 90	siehe Text
6	1604	> 90	1605	> 90	
7	1503	> 90	1504	> 90	ν (CC)
8	1472	44	1473	45	?
9	1330	—	1330	—	?
10	1314	—	1314	—	?
11	1279	75	1278	90	ν (CN) ?
12	1177	61	1176	67	δ (CH)
13	1157	19	1156	25	δ (CH)
14	1120	9	1117	24	δ (CH)
15	1028	22	1028	32	?
16	997	28	995	17	?

den NH-Valenzbanden qualitativ kontrolliert wurde. WILLIAMS, HOFSTADTER und HERMAN[3] haben deuteriertes Anilin im gasförmigen Zustand untersucht, außer an den NH-Valenzbanden stellten sie keinen Einfluß fest.

Die folgende Tab. 2 enthält die Ergebnisse für die eigenen Messungen bei einer Konzentration von etwa 2 Mol l. Die Absorptionsangaben geben nur ein qualitatives Bild, da der Erfolg der Deuterierung nicht genau bekannt war.

Tabelle 2

normales Anilin $c = 1{,}8$ Mol/l $d = 0{,}06$ mm		deuteriertes Anilin c etwa 1,5 Mol/l $d = 0{,}06$ mm	
Wellenzahl in cm^{-1}	Absorption in %	Wellenzahl in cm^{-1}	Absorption in %
3470	40	2600	30
3390	50	2470	40
3044	40	3044	40
1620	90	1607	90
1604	90		
1503	90	1503	90
1472	30	1464	20
		1443	15
1330	15	1326	60
1314	20	1307	80
1279	85	1266	30
1177	60	1178	40
1157	20	1156	40
		1080	35
1028	25		
997	20	998	20

Neben den bekannten Verschiebungen der NH-Valenzschwingungen ist die deutlichste Veränderung das Verschwinden einer Bande bei 1600 cm^{-1}. In diesem Bereich ist die NH_2-Deformationsschwingung zu erwarten, im deuterierten Anilin müßte sie dann bei etwa 1100 cm^{-1} zu finden sein. Man findet eine neue Bande bei 1080 cm^{-1} und die Zuordnung dieser Banden zur NH_2- bzw. ND_2-Deformationsschwingung

[3] V. WILLIAMS, R. HOFSTADTER und R. HERMAN, J. chem. Physics 7 (1939) 802.

erscheint berechtigt. Daneben finden sich Veränderungen im Gebiet von 1300 cm^{-1}. Sie weisen darauf hin, daß eine Schwingung unter Beteiligung der C-N-Bindung in diesem Bereich liegt.

An allen aufgeführten Banden des deuterierten Anilin außer den ND-Valenzbanden ist ebenfalls kein Einfluß der Verdünnung auf die Wellenzahl nachzuweisen.

Herrn Prof. Dr. W. Jost möchte ich für die Förderung der Arbeit danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

H. Richtering

Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Buchbesprechung

Theorie der Wärme. Von R. Becker. Springer-Verlag, Berlin 1955. VIII, 320 Seiten. DM 39.50.

Das Buch gibt eine knappe, klare und elegante Darstellung der Theorie der Wärme auf der Grundlage der Statistik. Es ist aus Vorlesungen über theoretische Physik entstanden. Die Literatur ist z. T. bis 1954 berücksichtigt. Manches davon stammt aus dem Institut des Verfassers.

Im I. Kapitel (Thermodynamik) werden neben den allgemeinen Grundbegriffen und Definitionen auch zahlreiche Anwendungen behandelt, einschließlich des Dampfdruckes kleiner Tröpfchen und der Kok'schen Relation über die Differenz der spez. Wärmen zwischen dem normalen und dem supraleitenden Zustand. Die Temperatur wird mit Hilfe des Wirkungsgrades der Carnot-Maschine definiert. Die damit gleichwertigen Definitionen der Temperatur durch die kinetische Gastheorie nebst Gleichverteilungssatz oder als integrierender Nenner zum 1. Hauptsatz werden nicht als solche dargestellt. Die Formulierung des 2. Hauptsatzes von Carathéodory und das Nernst'sche Wärmetheorem werden nicht erwähnt. Die chemische Thermodynamik und ihre Grenzgebiete zur Reaktions-Kinetik und Elektrochemie werden nur in sehr begrenztem Umfang berücksichtigt.

Im II. Kapitel werden die Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung, die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen, die kinetische Gastheorie und die kanonischen Gesamtheiten der statistischen Mechanik besprochen und die Ausdrücke für die wichtigsten thermodynamischen Funktionen hergeleitet. Das III. Kapitel über die Quantenstatistik beginnt mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung und führt bis zur Besprechung der Gesamtzahl der möglichen Zustände nach der Sattelpunktmethode und nach der Methode der Lagrangeschen Parameter. Dieses Vorgehen in der herkömmlichen Weise führt u. a. dazu, daß die Entropiekonstante nach der klassischen Quantenstatistik aus der Größe des Phasenraumes und nicht im Anschluß an die Statistik von Bose bzw. Fermi berechnet wird — obwohl doch etwa die Vertauschung zweier gleichartiger Atome nicht zu verschiedenen Zuständen führt, was erst nachträglich berücksichtigt werden muß.

Die zweite Hälfte des Buches enthält vorwiegend theoretische Anwendungen. Das IV. Kapitel (Gase) behandelt u. a. das Elektronengas in Metallen und die Kondensation des Bosegases sowie die Kondensation und die Keimbildung in realen Gasen. Das V. Kapitel betrifft die festen Körper. Die Besprechung der spezifischen Wärme erfolgt ohne Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung. Es werden u. a. die Überstruktur, die Ausscheidung und der Ferromagnetismus diskutiert. Dieses Kapitel stammt z. T. von G. Leibfried.

Von besonderem Interesse sind die beiden letzten Kapitel. Das VI. über „Schwankungen und BROWNsche Bewegung" enthält z. B. $S = k \ln$ (Unkenntnis), KAPPLERsches Torsionspendel, EINSTEINsche Relation (Beweglichkeit = Diffusionskonstante/kT), Einstellung der MAXWELL-Verteilung, Random flight, spektrale Zerlegung der Beschleunigungsfunktion, PLANCKsche-Strahlungsformel, NYQUIST-Formel, SCHROTeffekt etc.

Im letzten Kapitel über die sogenannte Thermodynamik irreversibler Prozesse wird ein besonderes Interesse der Frage zugewandt, wieso es überhaupt möglich ist, aus den reversiblen Grundgleichungen der statistischen Mechanik die Irreversibilität der thermischen Vorgänge zu erklären. Im Anschluß an die Theorien von COX und ONSAGER werden u. a. der KNUDSEN-Effekt und die thermomechanische Druckdifferenz zwischen 2 Behältern, die *He* II verschiedener Temperatur enthalten, besprochen. Den Abschluß bilden die Grundzüge der Theorie der thermoelektrischen Effekte unter Berücksichtigung der Wärmeleitung und der JOULEschen Wärme. — Zu vermissen ist eine Theorie der Thermodiffusion.

Die Schreibweise des Verfassers ist außerordentlich lebendig. Sie enthält Formulierungen wie: „herrlichste Unordnung", „hier erleben wir zunächst eine große Enttäuschung", oder „diese in allen Lehrbüchern wiedergegebene Ableitung . . . enthält eine grobe Gedankenlosigkeit . . .". Die Lesbarkeit wird sehr erleichtert durch die Verwendung erfreulich indizefreier Symbole. Da ihre Bedeutung immer wieder genannt wird, ist es auch nicht von Belang, daß etwa für das Molvolumen abwechselnd die Zeichen v, V und V_M benutzt werden. Die Herstellung des Buches ist mit größter Sorgfalt erfolgt. Der Rezensent hat nur 7 Druckfehler festgestellt. Die Ausstattung ist vorbildlich. Der Preis ist günstig zu nennen.

Professor BECKER ist leider viel zu früh gestorben. Wir dürfen glücklich sein, daß wir dieses Buch aus seiner Feder noch bekommen haben. Seinen Mitarbeitern gebührt unsere Anerkennung für das große Verdienst, daß sie dieses Werk mit gutem Erfolg zu Ende geführt haben.

Ernst Lippert, Stuttgart.

Berichtigungen

In der Arbeit: „Ist eine Verstärkung des latenten Bildes im Bereich geringer Schwärzungen möglich?" Bd. 8 (1956) S. 241, fehlt die Erklärung zu Abb. 1: Abb. 1. Kurve 1: Schwärzungskurve des unbehandelten Prüflings. Kurve 2a: Schwärzungskurve des behandelten Prüflings. Kurve 2b: reduzierte Kurve 2a. $A\alpha$: unechte Empfindlichkeitserhöhung. $A\varepsilon$: echte Empfindlichkeitserhöhung.

In der Arbeit: „Temperature as a Determinant of the Potential Inversion of the JOSHI Effect", Bd. 9 (1956) S. 183, wurden die Unterschriften der Abbildungen 2 und 3 vertauscht.

Statt	lies
Fig. 2. The breakdown . . . temperature	Fig. 2. Temperature as a determinant of the potential inversion of the JOSHI effect
Fig. 3. Temperature . . . JOSHI effect	Fig. 3. The breakdown threshold potential as a function of temperature

Autorenregister von Band 9

BARTELS, P., Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot (I). Prototropiegleichgewichte und Normaltemperaturspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. 74.

—, Spektralphotometrische Untersuchungen am Neutralrot (II). Das Assoziationsverhalten in wäßriger Lösung. 95.

BHAT, T. R., s. MOHANTY, S. R.

BÜRGER, A., s. HARTMANN, H., und FURLANI, C.

FURLANI, C., s. HARTMANN, H.

—, s. HARTMANN, H., und BÜRGER, A.

GEMANT, A., Iron-Catalyzed Oxidation in Hydrocarbons. 245.

HAASE, R., Über den Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. 355.

HAASE, R., und JOST, W., Zur Frage der thermodynamischen Konsistenz von Gleichgewichtsmessungen. 300

HARTMANN, H., und FURLANI, C., Über die Zuordnung der Banden bei den Spektren komplexer Vanadin(III)-Verbindungen. 162.

HARTMANN, H., FURLANI, C., und BÜRGER, A., Theorie der Absorptionsspektren komplexer Vanadin(III)-verbindungen mit trigonaler Symmetrie. 62.

HARTMANN, H., und SCHÖLZEL, K., Gleichgewichte und kinetische Erscheinungen in den flüssigen ternären Systemen *Au-Cd-Hg* und *Au-Zn-Hg*. 106.

HECKMANN, K., Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit in bewegten Seifensolen. I. 318.

HENGLEIN, A., und URL, H., Die Sulfochlorierung des Heptans mit Hilfe von ^{60}Co-Gamma-Strahlen. 285.

HORNIG, J. F., s. HUBER, W., und KUHN, W.

HUBER, W., HORNIG, J. F., und KUHN, H., Über den Potentialverlauf entlang der Molekülkette im verfeinerten eindimensionalen Elektronengasmodell. Untersuchung am Beispiel des Wasserstoffmolekülions. 1.

JORDAN, P., Eine neue Methode zur Bestimmung der Löslichkeit eines Festkörpers mit Hilfe eines Radioindikators. 187.

JOST, W., s. HAASE, R.

KUHN, H., s. HUBER, W., und HORNIG, J. F.

LIEHR, A. D., On the Stability of Cyclobutadiene, Cyclopentadienyl, Radical, and the Benzene Plus One Ion: A Comparison of the Molecular Orbital and Valence Bond Predictions. 338.

LIESER, K. H., Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung. II. Mitteilung: Die Fehlordnung im β-*AgJ*. 216.

LIESER, K. H., Über einige Untersuchungen am Silberjodid im Hinblick auf die Fehlordnung. III. Mitteilung: Die elektrische Leitfähigkeit des Silberjodids bei verschiedenen Drucken. 302.

LINDEMAN, L. P., and WILSON, M. K., The Vibrational Spectra of Some Deuterated Germanes. 29.

LIPPERT, E., und VOGEL, W., Die Lösungsmittelabhängigkeit der Intensität von IR-Valenzschwingungsbanden und der Elektronenstruktur von funktionellen Gruppen in aromatischen Verbindungen. (Kurze Mitteilung) 133.

MAGNUS, A., Die Resonanzenergien der Parachinone. Auf Grund der Präzisionsmessungen ihrer Verbrennungswärmen durch Herrn GERHARD WITTWER. 141.

MOHANTY, S. R., and BHAT, T. R., Temperature as a Determinant of the Potential Inversion of the JOSHI Effect. 180

MÜNSTER, A., RINCK, G., und RUPPERT, W., Über das Gleichgewicht der Titannitrid-Bildung und die Entropie des Titantetrachlorids. 228.

PETER, S., und WEINERT, M., Die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffen bei hohen Drucken. 49.

RAU, M., s. SCHWAB, G.-M.

RICHTERING, H., Untersuchungen am *IR*-Spektrum von Anilin. (Kurze Mitteilung.) 393.

RINCK, G., s. MÜNSTER, A., und RUPPERT, W.

RÖCK, H., und SCHRÖDER, W., Beitrag zur Kenntnis des Konzentrationsverlaufs thermodynamischer Mischungsfunktionen. 277.

RUPPERT, W., s. MÜNSTER, A., und RINCK, G.

SCHLÖGL, R., Ein LE CHATELIER-BRAUN-Prinzip für irreversible, stationäre Vorgänge. 259.

SCHÖLZEL, K., s. HARTMANN, H.

SCHRÖDER, W., s. RÖCK, H.

SCHWAB, G.-M., und RAU, M., Fehlordnung und Reaktionsvermögen des Zinkoxyds. 127.

SEELENTAG, H., Über die Fluoreszenzlöschung durch Nitrobenzol. 373.

SUNDARAM, S., s. VENKATESWARLU, K.

TAMARU, K., Activation Process of Charcoal by Gas. 239.

URL, H., s. HENGLEIN, A.

VENKATESWARLU, K., und SUNDARAM, S., Evaluation of Force Constants: Molecules of the Type XY_6. 174.

VOGEL, W., s. LIPPERT, E.

WEINERT, M., s. PETER, S.

WILSON, M. K., s. LINDEMAN, L. P.